

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA I



TESIS DOCTORAL

CARBONES Y XEROGELES DE RESOCINOL-FORMALDEHÍDO:
POROSIDAD Y APLICACIONES

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Pablo Palomino Arenas

Director

Eduardo Enciso Rodríguez

Madrid, 2015

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Química Física I



**CARBONES Y XEROGELES DE RESORCINOL-
FORMALDEHÍDO: POROSIDAD Y APLICACIONES**

PABLO PALOMINO ARENAS

TESIS DOCTORAL

DIRECTOR: EDUARDO ENCISO RODRÍGUEZ

MADRID, 2015

Universidad Complutense de Madrid (UCM)

Facultad de Ciencias Químicas

Departamento de Química Física I

28040 Madrid

Eduardo Enciso Rodríguez, Catedrático de la Universidad Complutense de Madrid

Certifica:

Que Pablo Palomino Arenas, Licenciado en Ciencias Químicas (2009), ha realizado bajo su dirección el trabajo de investigación que lleva por título “Carbones y Xerogeles de Resorcinol-Formaldehído: Porosidad y Aplicaciones”, el cual se presenta en esta memoria para optar al grado de Doctor por la Universidad Complutense de Madrid.

Y para conste donde sea oportuno, firma el presente certificado:

Eduardo Enciso Rodríguez

Madrid, 1 de Junio de 2015

A mi familia

AGRADECIMIENTOS

Esta Tesis Doctoral ha sido realizada en el Departamento de Química Física I de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid bajo la dirección del Dr. Eduardo Enciso Rodríguez. Me gustaría expresarle mi más profundo agradecimiento por confiar en mí y aceptar la tutela de mi trabajo, orientando mi investigación. Le agradezco en especial todo su apoyo, tiempo y dedicación en todo momento durante estos cuatro años, logrando enseñarme sus conocimientos con una pasión que solo alguien que está comprometido con su profesión es capaz de transmitir.

A mi familia, en especial a mis padres, que para mí han sido los más importantes. Muchas gracias por haberme proporcionado las condiciones necesarias para cursar mis estudios y comenzar mi carrera profesional.

A mi pareja Rose por estar siempre a mi lado, por su paciencia y comprensión, especialmente durante la escritura de este trabajo. Por apoyarme en todo momento en los momentos más difíciles sacrificando parte de su tiempo, acompañándome en los últimos días de escritura.

También a la Dra. María José Torralvo Fernández por aceptar ser parte de mi tribunal así como por ayudarme con el manejo del equipo de adsorción de nitrógeno y facilitarme su uso, ya que esta caracterización ha jugado un papel fundamental en el desarrollo de este trabajo.

Al Dr. José María Rojo Martín por permitirme trabajar en su laboratorio iniciándome en el mundo de los supercondensadores y estando siempre disponible cuando lo necesitaba.

Al grupo de electroquímica del ICMAB y en especial Dr. Dino Tonti y a la Dra. Mara Olivares por enseñarme sus conocimientos sobre baterías.

Al grupo de electroquímica y estado sólido de la Universidad de Southampton, en especial al Dr. John Owen por acogerme y orientarme en mi investigación siendo de gran ayuda durante mi estancia. También me gustaría agradecer a la Dr. Nuria García Araez, así como a Jake y a Nora el apoyo tanto profesional como personal durante los meses que pasé en Inglaterra.

Al Dr. Pedro Gómez Romero y la Dra. Vanesa Ruiz del Instituto Catalán de Nanociencia y Tecnología (ICN2) por su importante ayuda en el estudio de los polioxometalatos. A la Dra. Jullieth Gabriela Guevara por su ayuda a través de su experiencia en supercondensadores y sus consejos sobre todo en los últimos meses de trabajo.

A la Dra. Raquel Sainz Vaque porque la investigación que inició en nuestro grupo EQCAN (UCM) a principios del 2010 se convirtió en el punto de partida de esta Tesis Doctoral.

Asimismo, agradezco a la Dra. Albertina Cabañas Poveda permitirme el uso de su laboratorio, su interés por nuestro trabajo, y por ofrecernos la posibilidad de funcionalizar nuestros materiales con nanopartículas metálicas.

En relación al estudio de captura de CO₂ me gustaría agradecer la ayuda de la Dra. Yolanda Sánchez-Vicente por introducirme en el problema y al Dr. Lee Stevens

(Nottingham University) por ofrecerme la posibilidad de realizar isoterma de adsorción de CO₂ a altas presiones con nuestros materiales.

También agradecer a la Dra. Fabienne Barroso Bujans su incondicional ayuda en el estudio de la fenomenología de polímeros confinados, especialmente durante mi estancia en el ISIS (Rutherford Appleton Laboratory, Oxford).

Tampoco puedo dejar de lado al personal de apoyo a la investigación del taller mecánico y del taller de vidrio por estar siempre dispuestos a dar soluciones a los problemas técnicos que surgieron durante el transcurso de mi investigación. En especial me gustaría agradecer a Emilio Elvira Muñoz la cantidad de ideas y soluciones que me ha proporcionado demostrándome su gran profesionalidad.

Al personal técnico de los Centros de Apoyo a la Investigación de Microscopía Electrónica, Análisis Elemental y Rayos X de esta Universidad por la ayuda prestada para la caracterización. En especial me gustaría agradecer al personal de microscopía su colaboración en las medidas de Microscopía Electrónica (TEM y SEM), compartiendo su experiencia en el campo de la Microscopía, proporcionándome a la vez documentación para poder seguir ampliando mis conocimientos.

A todos los demás integrantes de nuestro grupo de Electroquímica y Química Coloidal Aplicada a Nanomateriales (EQCAN), el Dr. Fernando Acción Salas, la Dra. María Isabel Redondo Yélamos, el Dr. Miguel Ángel Raso García y a la Dra. Isabel Carrillo Ramiro por su apoyo prestado estos años.

Al Dr. Carlos Otero Díaz y el Dr. David Ávila Brande del grupo de Estado Sólido de la Universidad Complutense de Madrid por el seguimiento de nuestros resultados y por compartir nuestro interés por los materiales de carbón. Sus recientes resultados nos han ayudado a la realización de este proyecto.

También quiero expresar mi gratitud a los estudiantes del departamento de Química Física I que se han convertido en una pequeña familia. A pesar de no haber estado presente en todos los momentos que me hubiera gustado estar, os doy las gracias a todos por los momentos que hemos pasado juntos.

Me gustaría destacar que el desarrollo de esta Tesis Doctoral no habría sido posible sin la financiación recibida del programa de Becas y Contratos Predoctorales (BE A45/10) de la Universidad Complutense de Madrid. Así como por la concesión de los proyectos MAT2007-65711-C04-02 y MAT2012-39199-C02-02 del Ministerio de Economía y Competitividad.

Para finalizar me gustaría expresar mi agradecimiento a todas las personas que de una forma u otra han participado en esta Tesis Doctoral, sin las cuales ésta no podría haberse llevado a cabo.

Carbones y Xerogeles de Resorcinol-Formaldehído: Porosidad y Aplicaciones

1. Introducción

Los materiales porosos de carbón se han vuelto indispensables en la vida diaria, sin embargo comparado con otras clases de materiales porosos, tales como zeolitas, sílice porosa o armazones organometálicos (MOFs), son más competitivos. La razón de ello es que los materiales de carbón son ligeros a la vez que poseen propiedades químicas, mecánicas y eléctricas excepcionales (Antonietti et al., 2014).

El desafío actual en la obtención de nanomateriales de carbón requiere de metodologías sintéticas novedosas que posibiliten el diseño de materiales con estructuras controladas a nivel nanométrico, permitiendo la obtención de materiales porosos donde el transporte a través de toda la estructura sea óptimo en función de la aplicación deseada.

Desde su descubrimiento hace más de 25 años (Pekala, 1989), las resinas y los carbones porosos procedentes de derivados fenólicos han recibido especial interés en la ciencia de materiales. En los últimos años se han desarrollado métodos de preparación, caracterización y procesamiento de este tipo de materiales que, debido a la elevada área superficial específica que poseen, han permitido su empleo en diversas aplicaciones. La razón de su popularidad, como mostramos en este trabajo, es su potencial utilidad como soporte para alojar, moléculas, iones o polímeros, es decir, como consecuencia de los procesos que pueden tener lugar en la superficie donde está implicada la interfase sólido-fase fluida.

En el pasado más reciente, importantes esfuerzos se han centrado en la preparación de sólidos porosos con la máxima área específica, llegando a alcanzar valores de varios miles de metros cuadrados por gramo. No obstante, el uso de estos materiales en diferentes aplicaciones ha dejado patente la importancia de la porosidad (distribución de tamaño de poros, conectividad, etc.) en el acceso a la superficie de los soportes. En la actualidad, el punto de mira de la investigación en este campo está en el desarrollo de metodologías preparativas que permitan diseñar estructuras porosas modulables, que integren altas superficies y un rápido acceso a las mismas (Antonietti et al., 2014).

El creciente interés de estos materiales en la tecnología es debido al amplio rango de aplicaciones que poseen, como por ejemplo:

- 1 - El uso como soportes para la manipulación de moléculas y la catálisis en fase gas o líquida (Antolini, 2009).
- 2 - El almacenamiento de gases y líquidos que contienen contaminantes para su posterior separación y eliminación (McNicholas et al., 2010).
- 3 - Su uso en dispositivos electroquímicos como baterías, supercondensadores o electrocatalizadores (Candelaria et al., 2012).

La mayor parte de este tipo de aplicaciones se ha llevado a cabo utilizando carbones porosos de diversa procedencia. Entre los diferentes tipos de carbones

empleados, los carbones naturales sometidos a procesos de activación se han convertido en uno de los carbones más populares, ya que poseen la gran ventaja de tener un coste muy bajo y gran disponibilidad debido fundamentalmente a que provienen mayoritariamente de fuentes naturales (Olorundare et al., 2014; Lozano-Castelló et al., 2001). La gran desventaja de este tipo de carbones es que estas metodologías no permiten una fácil modulación de la porosidad del material final.

Por lo tanto, consideramos que el reto actual en este campo de investigación es el de producir carbones porosos donde sea posible el diseño de su textura, según los requisitos impuestos por cada tipo de aplicación. También es importante dotar de mayor valor añadido a estos materiales que les permitan competir a nivel de prestaciones con los productos comerciales.

2. Objetivos y resultados

Con los antecedentes expuestos, decidimos partir de una ruta puramente sintética basada en las resinas fenólicas de resorcinol-formaldehído (Durairaj, 2005); ya que tras condiciones de preparación sol-gel relativamente simples se originan precursores de cuya carbonización se obtienen materiales porosos de alta superficie específica (Pekala, 1989).

El objetivo principal de este trabajo ha sido la implementación y modificación del método sol-gel de síntesis de resinas de resorcinol-formaldehído con el propósito de controlar su porosidad y la de los carbones resultantes, y el posterior estudio de su utilidad en diferentes aplicaciones evaluando las implicaciones que tienen sus texturas y morfologías con respecto a sus propiedades electroquímicas y de confinamiento. Derivados del objetivo principal, se han concretado otros objetivos más específicos que se pueden dividir en tres bloques:

1- Preparación de resinas y carbones porosos:

Síntesis de xerogeles de resina y de carbón mediante una ruta sol-gel basada en la policondensación de resorcinol y formaldehído y posterior carbonización de las resinas obtenidas bajo diferentes metodologías preparativas.

2- Aplicaciones de los xerogeles de carbón y resina estudiados:

Captura de CO₂ en precombustión, efectos de confinamiento de polímeros representativos (óxido de polietileno) y óxidos metálicos (polioxometalatos) y estudio del comportamiento electroquímico en supercondensadores y baterías de litio-aire.

3- Diseño de materiales porosos:

Implementación de nuevas estrategias de síntesis para controlar de forma efectiva el diseño de materiales porosos, consiguiendo una combinación de diversas porosidades de gran utilidad en las distintas aplicaciones estudiadas.

En cuanto a los resultados, resaltamos que la caracterización de estos materiales muestra que los xerogeles de carbón estaban formados por nanopartículas de carbón amorfo parcialmente fusionadas con áreas superficiales en el rango de 500 a 600 m²·g⁻¹ para densidades de 0.6 a 1.5 g·cm⁻³. La relación monómero-catalizador utilizada durante la preparación fue decisiva para determinar la morfología y el tamaño final de las

nanopartículas de carbón. Además, las medidas de porosidad de los xerogeles de carbón indicaron que estos parámetros también determinan propiedades texturales tales como el área superficial, la distribución de poros y el volumen total de poros. Para los xerogeles de carbón activados, el nivel de activación condicionó los parámetros texturales finales, consiguiendo superficies BET de hasta $1800 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ con solo una pérdida del 50% en masa del carbón de partida.

El estudio del confinamiento de diferentes gases (H_2 , N_2 y CO_2) presentes en procesos de pre-combustión en centrales térmicas, en diferentes sustratos porosos, permitió evaluar la capacidad de separación de CO_2 de cada carbón. El análisis de la influencia de los parámetros texturales en el confinamiento permitió encontrar la estructura porosa óptima para la captura selectiva de CO_2 en una mezcla de gases en pre-combustión.

El confinamiento de óxido de polietileno (PEO) en los xerogeles de carbón porosos dio lugar a la desaparición del fenómeno de cristalización del polímero y un ensanchamiento de la temperatura de transición vítrea. El confinamiento tuvo lugar tanto en los microporos como en los mesoporos del material siendo diferentes las conformaciones que adquiere el polímero confinado respecto a las del polímero libre.

En aplicaciones electroquímicas, los electrodos obtenidos fueron mecánicamente estables, fáciles de manipular, proporcionando una capacidad electroquímica, utilizando un electrolito acuoso ($\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$), entre 140 y 250 Fg^{-1} y densidades de energía de hasta 100 WhKg^{-1} a temperatura ambiente. La introducción de un óxido metálico, el polioxometalato de molibdeno, en la matriz de carbón condujo a un incremento del 35% de la capacidad total respecto a los electrodos carbón sin dopar. Cuando las medidas electroquímicas se llevaron a cabo con electrolitos mayores como electrolitos orgánicos (tetrafluoroborato de tetraetilamonio en acetonitrilo) o líquidos iónicos (N-metil-N-butil-pirrolidina-Bis((trifluorometil)sulfonil)imida), se comprobó que el efecto del tamaño de poro fue crítico, alcanzando capacidades de $25\text{-}140 \text{ Fg}^{-1}$ y $10\text{-}80 \text{ Fg}^{-1}$, respectivamente. Esta reducción de la capacidad del electrodo fue compensada por la mejora de la densidad de energía al poder operar a mayores ventanas de potencial.

En relación con su utilidad como cátodos en baterías de litio-aire (Li-O_2), estos materiales han mostrado que la estructura porosa tiene una influencia significativa en la capacidad específica de descarga, obteniéndose un valor máximo de la capacidad de 400 mAhg^{-1} a temperatura ambiente. Un aumento de la temperatura de trabajo a 60°C se tradujo en un incremento de la capacidad de descarga específica como consecuencia de la disminución de la viscosidad del electrolito.

Para correlacionar las capacidades experimentales con los parámetros texturales en supercondensadores y baterías, se ha empleado un modelo de volumen electroquímico efectivo, basado en dos suposiciones. Por un lado, se plantea la existencia de un poro umbral por debajo del cual no hay actividad electroquímica ya que el electrolito no es capaz de penetrar a través de él. Además, se consideró que en baterías Li-O_2 no todo el volumen era electroquímicamente activo, calculándose el volumen útil para la descarga del Li_2O_2 .

3. Conclusiones y perspectivas

En este trabajo se han conseguido desarrollar métodos de preparación de materiales porosos de carbón con texturas controladas. Estos métodos, basados en la síntesis sol-gel de resorcinol-formaldehído, proporcionan una forma simple que no es excesivamente cara para producir carbones porosos, consiguiendo modular la porosidad en un adecuado rango de tamaños. La correlación de los parámetros texturales con las condiciones de síntesis ha sido fundamental para el control de la textura del material final.

Además, se han implementado otras estrategias de síntesis que permitieron controlar de forma efectiva el diseño de materiales porosos, haciendo posible combinar diversas propiedades texturales en las diferentes aplicaciones. En este sentido los métodos utilizados fueron por dos vías: creación de macroporosidad y aumento de la microporosidad original. Para la creación de macroporos se han preparado materiales de carbón utilizando moldes poliméricos esféricos que tras ser eliminados dejan en la estructura macroporos, generando una porosidad dual complementaria. Alternativamente, la activación de los xerogeles de resina y de carbón porosos hizo posible la modulación de la microporosidad complementando de esta forma la porosidad que los materiales poseen originalmente.

Como consecuencia del uso de estos materiales en los diferentes problemas estudiados, se ha concluido que el diseño de porosidades jerarquizadas con una proporción adecuada de poros de diferente tamaño es fundamental para optimizar el rendimiento de estos materiales en cada una de las aplicaciones estudiadas. Entre las potenciales aplicaciones, derivadas de la capacidad de alojar moléculas en estos materiales, se ha estudiado el confinamiento de gases o polímeros y el comportamiento electroquímico como electrodos en supercondensadores y baterías litio-aire.

Probablemente el hecho más relevante que deseamos destacar es que el uso de soportes que tienen la misma naturaleza y además poseen una gama de poros tan variada, ha permitido realizar un estudio sistemático de los efectos de textura de estos materiales en los escenarios químico-físicos abordados, caracterizados por escalas espaciales y temporales diferentes. Además, se ha aprendido que cada problema exige una determinada optimización de la textura del material poroso (área superficial, distribución de poros, volumen de poro, densidad del material o conectividad, etc.).

En particular, la adsorción de diferentes gases presentes en precombustión (CO_2 , N_2 y H_2) ha mostrado que los materiales microporosos son los más interesantes ya que la interacción con el CO_2 , a menores presiones, es más fuerte que en los materiales con un mayor porcentaje de mesoporosidad.

El estudio de la estructura y dinámica del óxido de polietileno (PEO) en estos soportes reveló que, como consecuencia de las limitaciones geométricas impuestas por el tamaño de poro, algunas propiedades del polímero libre, tales como la cristalización y la transición vítrea, sufrieron modificaciones o incluso desaparecieron.

El comportamiento de los xerogeles de carbón como electrodos en supercondensadores simétrico con electrolitos acuosos mostró que en líneas generales los materiales son competitivos, ya que poseen energías específicas muy altas en

comparación con los valores habituales de la literatura. Adicionalmente, se ha conseguido el dopado de las matrices de carbón con un óxido metálico para introducir pseudocapacidad en los electrodos. Aunque la incorporación de éste en las matrices de carbón ha supuesto la reducción de la superficie del material de carbón, se observó un aumento importante de la capacidad específica original. La sustitución de electrolitos acuosos por electrolitos orgánicos y líquidos iónicos se tradujo en un incremento importante densidad de energía a pesar del descenso de la capacidad, como consecuencia de emplear electrolitos más voluminosos y de mayor viscosidad.

Los experimentos electroquímicos de estos materiales como cátodos en baterías Li-O₂ confirmaron que la estructura porosa del carbón tiene una influencia significativa en la capacidad de descarga específica. Concretamente, para este sistema electroquímico se encontró que la estructura del material de carbón más apropiada implica altos volúmenes de poro formados por mesoporos mayores de 20 nm.

La síntesis de carbones basados en el resorcinol-formaldehído se encuentra en pleno desarrollo, existiendo problemas abiertos que aún hay que abordar en un futuro próximo. A pesar de que las investigaciones en curso en el campo de los materiales porosos de carbón han estado fundamentalmente focalizadas en el aumento de superficie para aumentar las prestaciones en diferentes aplicaciones, se están explorando otras metodologías que mejoran las propiedades texturales y químicas del carbón.

Por un lado, el material de carbón puede ser modificado con la incorporación de óxidos metálicos o con elementos distintos (nitrógeno, oxígeno, fósforo, boro). La ventaja de utilizar estos dopantes radica en que permitirá mejorar las prestaciones electroquímicas de baterías y supercondensadores. Los elementos ligeros pueden favorecer una captación más selectiva de CO₂ o incluso proveer de puntos de anclaje para adsorber polímeros o soportar catalizadores metálicos.

De forma complementaria, las nuevas metodologías en la síntesis sol-gel se están enfocando en la producción de carbones de porosidades jerarquizadas para optimizar la conectividad de toda la red porosa, basadas en el uso de moldes macroporosos.

Finalmente, también sería de gran interés reducir los costes de producción de estos materiales utilizando polímeros naturales procedentes de fuentes naturales. Entre ellos, la lignina, que es uno de los más abundantes en la naturaleza, en combinación con resinas fenólicas podría dar lugar un producto barato y que a la vez posea una porosidad y composición química controlada.

Resorcinol-Formaldehyde Carbons and Xerogels: Porosity and Applications

1. Introduction

Porous carbon materials have become indispensable in everyday life, but compared to other types of porous materials such as zeolites, porous silica or metal-organic frameworks (MOFs), carbons are rather competitive. This is because that carbon materials are lightweight while possessing exceptional chemical, mechanical and electrical properties (Antonietti et al., 2014).

The development of carbon nanomaterials technology for the future requires novel synthetic methodologies that facilitate the design of materials with controlled nanoscale structures, allowing the production of new materials with controlled properties and improving the performance in different applications, as well.

Resins and porous carbons from phenolic derivatives have received special interest in materials science since its discovery more than 25 years ago (Pekala, 1989). In recent years there have been developed different methods of preparation, characterization and processing of such materials that enabled their use in various applications. The main reason of his popularity is their potential benefits as supports accommodating molecules, ions or polymers as a result of processes that can take place on the surface where the solid-phase fluid interface is involved.

In recent years, significant efforts have been focused on the preparation of porous solids with high specific area, reaching values of several thousand square meters per gram. However, the use of these materials in different applications has made clear the importance of porosity (pore size distribution, connectivity, etc.) to access the supports surface. Nowadays, the focus of research in this field is the development of preparative methodologies to design modulated porous structures that integrate high surfaces and quick access to them (Antonietti et al., 2014)..

The vigorous interest of these materials in technology is due to the wide range of applications that they have, for example:

- 1 - The use as supports for handling of molecules and catalysis in gas or liquid media (Antolini et al., 2009).
- 2 - The storage of fluids containing pollutants for subsequent separation and removal (McNicholas et al., 2010).
- 3 - The application in electrochemical devices such as batteries, supercapacitors or electrocatalysts (Candelaria et al., 2012).

Most of these applications has been carried out using porous carbons of different origin. Among the different types of carbons used, activated natural carbons have become one of the most popular, since they have the advantage of having a very low cost and high availability mainly because they come mostly from natural sources (Olorundare et al., 2014; Lozano-Castelló et al., 2001). However, the great disadvantage of this type of carbons is that these methodologies do not allow an easy modulation of material porosity.

Therefore, we consider that the present challenge in this research field is to produce porous carbons, where the design of porosity is possible, according the requirements imposed by each application. It is also important to add value to these new materials, in terms of competing with present commercial products.

2. Goals and results

In this background, we decided employ a purely synthetic route based on phenolic resins of resorcinol-formaldehyde (Durairaj, 2005); since the relatively simple preparation conditions originate precursors whose carbonization result in a porous high surface area materials (Pekala, 1989).

The main goal of this work has been the implementation and modification of the sol-gel method of resorcinol-formaldehyde resins synthesis in order to control the porosity of the resulting carbons and the further study of its use in different applications by evaluating the implications of its texture and morphology in relation to their electrochemical and confinement properties.

Derivatives of the main objective, they have arisen more specific objectives:

1 - Preparation of resins and porous carbons:

Resin and carbon xerogels synthesys by a sol-gel route based on the polycondensation of resorcinol and formaldehyde and subsequent carbonization of the resins obtained under different preparative methodologies.

2 - Applications of the resin and carbon xerogeles:

Pre-combustion CO₂ capture, confinement effects on representative polymers (polyethylene oxide), metal oxides (polyoxometalates) and study of the electrochemical behavior in supercapacitors and lithium-air batteries.

3 - Design of hierarchical porous structures:

Implementation of new synthetic strategies to effectively control the design of porous materials, achieving a combination of different porosities useful in various applications studied.

Regarding the results, we emphasize that the characterization of these materials showed that carbon xerogels were formed by partially coalesced amorphous carbon nanoparticles with mesoporous areas in the range of 500 to 600 m² g⁻¹ for porous carbon densities in the range of 0.6 to 1.5 g cm⁻³. The monomer-catalyst ratio used during the preparation of xerogels was decisive to determine the morphology and the final size of carbon nanoparticles. Moreover, porosity measurements of carbon xerogels proved that these parameters also determine the textural properties such as specific surface area, size distribution and total pore volume. For activated carbons the activation level determined the final texture parameters, achieving BET surfaces areas of 1800 m² g⁻¹, with only a 50% mass loss of the original carbon.

The study of confinement of different gases (H₂, N₂, and CO₂), present in pre-combustion process of power plants, in the different porous substrates, allowed to evaluate the ability of separating CO₂ of each carbon. The analysis of the influence of textural parameters in the confinement allowed to find the optimal pore structure for the CO₂ selective capture in pre-combustion gas mixtures.

The confinement of polyethylene oxide (PEO) in the porous carbon xerogels, led to the disappearance of the phenomenon of crystallization of the polymer and a broadening of the glass transition temperature of the polymer. The confinement occurred in the micro and mesopores of the material, and the conformations that acquires the confined polymer were different from the unconfined free polymer.

In electrochemical applications, the resulting electrodes were mechanically stable, easy to handle, providing an electrochemical capacitance, using an aqueous electrolyte (H_2SO_4), of 140 to 250 F g^{-1} and energy densities up to 100 WhK g^{-1} at room temperature. The introduction of a metallic oxide, molibdenum polioxometalate, in the porous carbon matrix resulted in an increase, in the overall capacitance of the device, of 35% respect to un-doped carbon electrodes. When performing electrochemical tests with larger electrolytes such as organic salts (traethylammonium tetrafluoroborate in acetonitrile) or ionic liquids (1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis-(trifluoromethanesulfonyl)-imide) it was seen that the effect of pore size is critical, reaching capabilities 25-140 F g^{-1} and 10-80 F g^{-1} , respectively. That reduction of the electrode capacitance is compensated by the improvement of the energy density by operating at a large voltage windows.

In relation to their performance as cathodes in lithium-air (Li-O_2) batteries, these materials have shown that the porous structure has a significant influence on the specific discharge capacitance, obtaining a maximum capacitance value above 400 mAh g^{-1} at room temperature for carbons with a size of pore between 20 and 40 nm. Increasing the operating temperature to 60°C, it was observed an increase in specific discharge capacitance due to the decrease in viscosity electrolyte.

In order to correlate the experimental capacitance with textural parameters in supercapacitors and batteries, an analysis a model of electrochemical effective volume based on two assumptions was used. On the one hand, there is a threshold pore below which there is no electrochemical activity since the electrolyte is unable to penetrate through it. Furthermore, it was considered that the whole pore volume was not electrochemically active in Li-O_2 batteries, the useful pore volume for the electrochemical discharge of Li_2O_2 was also calculated.

3. Conclusions and prospects

In this work we have managed to develop preparation methods of porous carbon materials with controlled textures. These methods, based on the sol-gel synthesis of resorcinol-formaldehyde, provided a simple and relatively cheap route to produce porous carbons achieving to modulate the porosity in an adequate range of sizes. The correlation between textural parameters and synthesis conditions was essential for the control of the final material texture.

In addition, other synthesis strategies that allowed the effectively control the design of porous materials were implemented, making possible to combine different textural properties in different applications. In this sense, the methods used were aimed at creating macroporosity and increasing the microporosity of the original carbon. In order to create macropores, templated carbon materials were prepared by using a

spherical polymeric mold. After being removed, this mold left a macroporous hole, generating a dual porous structure. Alternatively, the activation of resin and carbon porous xerogels made possible the modulation of the microporosity thus complementing the original porosity of the starting materials.

As a result of using these materials in various problems studied, it was concluded that the designing of hierarchical porosities with an appropriate proportion of pores of different size is basic to optimize the performance of these materials in each of the studied applications. Among the potential applications of these materials, derived from their ability to host molecules, it has been studied the gas and polymers confinement and the electrochemical behaviour as electrodes in supercapacitors and lithium-air batteries.

Probably one of the most important facts that we should emphasize is related to that the use of supports, that had the same nature and possess a range of pores so varied, has allowed a systematic study of the texture effects of these materials in the different chemical-physical settings addressed, characterized by different spatial and temporal scales. In addition, we have learned that every problem requires a specific optimization of the porous texture (surface area, pore distribution, pore volume, density or hierarchical connectivity).

In particular, the adsorption of various precombustion gases (CO_2 , N_2 and H_2) has shown that the microporous materials are the most interesting materials because the interaction with CO_2 , at lower pressures, is stronger than in materials with higher percentage of mesoporosity.

The study of the structure and dynamics of polyethylene oxide (PEO) in these supports revealed that, as a consequence of the geometric constraints imposed by the pore size, some properties of the non-confined polymer, such as crystallization phenomena and glass transition were unchanged or even disappeared.

The performance as electrodes in symmetrical supercapacitors with aqueous electrolytes showed that these materials are competitive, since they have very high specific energy in comparison with the typical values reported. Additionally, it was achieved the doping of carbon matrix with a metal oxide to introduce pseudocapacitance in the electrodes. Although the incorporation of this metallic oxide in the carbon matrix led to the reduction of carbon material surface, there was a significant increase in the original specific capacitance. The use of organic electrolytes and ionic liquids instead of aqueous electrolytes resulted in a significant increase energy density despite the reduction in capacitance, as a result of using larger electrolytes with higher viscosity.

The electrochemical experiments of these materials as cathodes in lithium-air batteries confirmed that the porous carbon structure has a significant influence on the specific discharge capacitance. Specifically, for this electrochemical system it was found that the most suitable carbon structure involves high pore volumes formed by mesopores greater than 20 nm.

The synthesis of resorcinol-formaldehyde-based carbons is in full development and there are still open issues that remain to be addressed in the future. Despite the ongoing research in the field of porous carbon materials have been basically focused on

increasing the surface to enhance the performance in different applications, they are pursuing other methods that improve the textural and chemical carbon properties.

On the one hand, carbon material may be modified the addition of metal oxides or different elements (nitrogen, oxygen, phosphorus, boron). The advantage of using these dopants is that it will improve the electrochemical performance of batteries and supercapacitors. Light elements would favor a more selective uptake of CO₂ or even would provide anchor points for the polymer adsorption or support metal catalysts.

Complementarily, new methodologies in the sol-gel synthesis should be focused on the production of carbon with hierarchical porosity and thus could optimize the connectivity in the porous network, based on the use of macroporous molds.

Finally, it would be of great interest the reduction the production costs of these materials by using natural polymers from natural sources. Among the available polymers, lignin, which is one of the most abundant in nature, in combination with phenolic resins could lead to a less expensive product that simultaneously possessing a modulated porosity and controlled chemical composition.

ÍNDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS.....	VII
RESUMEN.....	IX
ABSTRACT.....	XV
 CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	 25 1.1
IMPORTANCIA DE LOS MATERIALES POROSOS.....	27
1.2 OBJETIVOS DE LA TESIS.....	28
1.3 ESTRATEGIA DE INVESTIGACIÓN ADOPTADA.....	29
1.4 RESULTADOS ALCANZADOS.....	31
1.5 PRESENTACIÓN DE LA MEMORIA.....	32
 CAPÍTULO 2. RESINAS Y CARBONES SINTÉTICOS DE RESORCINOL FORMALDEHÍDO: ANTECEDENTES.....	 35
2.1 PROPIEDADES DEL RESORCINOL.....	39
2.2 XEROGELES POROSOS DE RF.....	42
2.2.1 Síntesis de xerogeles de resorcinol-formaldehído.....	47
2.2.2 Aplicaciones de los xerogeles de resina.....	54
2.3 XEROGELES DE CARBÓN.....	56
2.3.1 Preparación y síntesis de xerogeles de carbón.....	58
2.3.2 Propiedades de los xerogeles de carbón.....	60
2.3.1 Aplicaciones de los xerogeles de carbón.....	61
 CAPÍTULO 3. RESINAS Y CARBONES SINTÉTICOS DE RESORCINOL FORMALDEHÍDO: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN.....	 65
3.1 PREPARACIÓN: RUTA DE PEKALA Y VARIANTES EXPLORADAS.....	67
3.1.1. Síntesis de xerogeles de resina y de carbón de RF.....	67
3.1.2. Activación química de resinas y carbones con KOH.....	69
3.1.3. Síntesis de xerogeles de carbón utilizando moldes de polímero...	71

3.2 CARACTERIZACIÓN FÍSICO QUÍMICA DE LOS MATERIALES.....	72
3.2.1. Caracterización estructural y análisis químico.....	72
3.2.2. Caracterización textural.....	73
3.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	78
3.3.1. Xerogeles de carbón no activados.....	78
3.3.2. Xerogeles de carbón activados.....	97
3.3.3. Xerogeles de carbón con moldes poliméricos.....	107
3.4 CONCLUSIONES DE LA SÍNTESIS Y FORMACIÓN DE GELES ORGÁNICOS Y XEROGELES DE CARBÓN.....	111
CAPÍTULO 4. APLICACIONES.....	117
4.1 CONFINAMIENTO DE GASES.....	119
4.1.1. Introducción.....	119
4.1.2. Parte experimental.....	124
4.1.3. Resultados.....	124
4.2 ADSORCIÓN Y CONFINAMIENTO DE PEO EN XEROGELES DE RESINA Y DE CARBÓN.....	137
4.2.1. Introducción.....	138
4.2.2. Síntesis del material compuesto.....	140
4.2.3. Caracterización química.....	140
4.2.4. Caracterización textural y morfológica.....	142
4.2.5. Calorimetría diferencial de barrido con modulación de temperatura (TM-DSC).....	148
4.2.6. Dispersión de neutrones de alta resolución.....	151
4.3 SUPERCONDENSADORES.....	154
4.3.1. Introducción.....	156
4.3.2. Caracterización electroquímica de xerogeles de carbón con electrolitos acuosos.....	159
4.3.3. Caracterización electroquímica de xerogeles de carbón con electrolitos orgánicos.....	191
4.3.4. Caracterización electroquímica de xerogeles de carbón con líquidos iónicos.....	197
4.3.5. Energía y potencia de los supercondensadores.....	200
4.4 CÁTODOS PARA BATERÍAS DE LITIO-AIRE.....	202
4.4.1. Introducción.....	204
4.4.2. Materiales y métodos.....	207
4.4.3. Resultados y discusión.....	210

4.4.4. Prototipo de batería.....	225
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y PROYECCIÓN DEL TRABAJO PRESENTADO.....	229
APENDICES.....	239
A1. ACRÓNIMOS Y VARIABLES.....	241
A2. DISPERSIÓN DE LUZ DINÁMICA (DLS).....	243
A3. ADSORCIÓN DE N₂.....	245
A3.1. Introducción.....	245
A3.2. Modelos para la interpretación de las isothermas.....	248
A4. MEDIDAS ELÉCTRICAS – CONDUCTIVIDAD DE LOS XEROGELES DE CARBÓN.....	258
A5. DEFINICIONES BÁSICAS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA EN LOS DIPSOSITIVOS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA.....	262
A5.1. Definiciones de las magnitudes físicas en supercondensadores.....	262
A5.2. Técnicas de caracterización electroquímica.....	265
A5.3. Modelos físicos de almacenamiento de carga.....	270
A.6. TEXTURA POROSA FRENTA A LA CAPACIDAD EN SUPERCONDENSADORES Y BATERÍAS.....	272
A6.1. Fundamentos básicos del análisis.....	273
A6.2. Cálculo del volumen de poro electroquímicamente efectivo.....	274
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	277
PUBLICACIONES.....	303

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

1.1. Importancia de los materiales porosos

Los materiales porosos de carbón se han vuelto indispensables en la vida diaria, sin embargo comparado con otras clases de materiales porosos, tales como zeolitas, sílice porosa o armazones organometálicos (MOFs), son bastante más competitivos. La razón de ello es que los materiales de carbón son ligeros a la vez que poseen propiedades químicas, mecánicas y eléctricas excepcionales (Conte et al., 2010).

El desarrollo de la tecnología de nanomateriales de carbón para el futuro requiere de metodologías sintéticas novedosas que posibiliten el diseño de materiales con estructuras controladas a nivel nanométrico, permitiendo tanto la obtención de materiales con propiedades controladas como la mejora de las prestaciones en las diferentes aplicaciones. El desafío actual en la obtención de nanomateriales porosos es el de obtener, mediante métodos baratos y sencillos, estructuras porosas con capacidad de modular el tamaño de los poros de forma multimodal dando lugar a porosidades donde el transporte a través de toda la estructura sea óptimo en función de la aplicación (Antonietti et al., 2014). Hasta ahora se han conseguido producir nuevas nanoestructuras como nanotubos de carbono, nanobobinas, diamante nanocristalino o carbones amorfos. La capacidad de relativa modulación de la porosidad en estas nanoestructuras ha convertido a los carbones en materiales muy estudiados dada su utilidad en aplicaciones potenciales en el ámbito de la energía (baterías y condensadores), así como en el confinamiento y adsorción, entre otros (Candelaria et al., 2012).

Desde su descubrimiento hace más de 25 años (Pekala, 1989), las resinas y carbones porosos procedentes de derivados fenólicos han recibido especial interés en la ciencia de materiales. En los últimos años se han desarrollado métodos de preparación, caracterización y procesado de este tipo de materiales que, debido a la elevada área superficial específica que poseen, han permitido su empleo en diversas aplicaciones (Candelaria et al., 2012). La razón de este gran campo de aplicación es su potencial utilidad como soporte para alojar, moléculas, iones o polímeros, es decir, como consecuencia de los procesos que pueden tener lugar en la superficie donde está implicada la interfase sólido-fase fluida.

En la actualidad, el desarrollo de metodologías de síntesis, que permiten el diseño de sólidos porosos, ha ofrecido nuevas perspectivas para la aplicación de este tipo de materiales en diferentes tecnologías. Como la distribución de tamaños, forma y volumen de poros están directamente relacionados con las propiedades derivadas de su superficie porosa, la capacidad de diseñar estructuras porosas modulables permite mejorar las prestaciones de estos materiales en determinadas aplicaciones. Las áreas superficiales que pueden alcanzar estos sólidos porosos son de varios miles de metros cuadrados por gramo, dependiendo del tipo de carbón. Además de la utilidad de estos materiales debido a sus propiedades intrínsecas, se puede ampliar el rango de aplicabilidad de diferentes formas. Por un lado, la adición de funcionalidades en la superficie puede favorecer la capacidad de retener determinadas sustancias. También la

capacidad de confinamiento de moléculas o nanopartículas, les dota de nuevas propiedades catalíticas, electroquímicas, eléctricas o magnéticas.

El creciente interés de estos materiales en la tecnología es debido al amplio rango de aplicaciones que poseen, como por ejemplo:

- 1 - El uso de éstos como soportes para la manipulación de moléculas y la catálisis en fase gas o líquida (Antolini, 2009)
- 2 - El almacenamiento de gases y líquidos que contienen dispersos contaminantes para su posterior separación y eliminación. (McNicholas et al., 2010)
- 3 - Su uso en dispositivos electroquímicos como baterías, supercondensadores o electrocatalizadores. (Candelaria et al., 2012).

La mayor parte de este tipo de aplicaciones se ha llevado a cabo utilizando carbones porosos de diversa procedencia. Entre los diferentes tipos de carbones empleados, los carbones naturales sometidos a procesos de activación se han convertido en uno de los carbones más populares, ya que poseen la gran ventaja de tener un coste muy bajo y gran disponibilidad debido fundamentalmente a que provienen mayoritariamente de desechos de la agricultura (Olorundare et al., 2014) o de recursos naturales de tipo fósil (Lozano-Castelló et al., 2001). La gran desventaja de este tipo de carbones es que estas metodologías, que utilizan como materias primas precursores naturales, no permiten la modulación de la porosidad del material final. Por lo tanto, el desafío en este trabajo es el de producir, carbones porosos sintéticos, donde sea posible el diseño de la porosidad, de gran valor añadido que les permitan competir a nivel de prestaciones con los carbones procedentes de recursos naturales y les conviertan en potenciales candidatos para las aplicaciones anteriormente mencionadas.

Para ello, hemos partido de una ruta química relativamente barata basada en la síntesis de resinas fenólicas de resorcinol-formaldehído, y hemos explorado sus posibilidades como vía de introducción de porosidad jerarquizada en xerogeles de carbón poroso. Como hecho novedoso se han desarrollado algunas metodologías basadas en la formación de macroporos y microporos que permitan complementar las metodologías sol-gel conocidas hasta la fecha.

Entre las múltiples aplicaciones que poseen estos materiales, en este trabajo se ha estudiado el confinamiento de polímeros o gases y las aplicaciones electroquímicas haciendo especial énfasis en las propiedades electroquímicas derivadas del almacenamiento de energía utilizando estos materiales como supercondensadores o como cátodos en baterías de litio-aire.

1.2. Objetivos de la tesis

El objetivo principal de este trabajo ha sido la síntesis de estructuras porosas de carbono y posterior estudio de su utilidad en diferentes aplicaciones evaluando las implicaciones que tienen sus texturas y morfologías con respecto a sus propiedades electroquímicas y de confinamiento. Derivados del objetivo principal, se han concretado otros objetivos más específicos que se pueden dividir en tres bloques:

1- Preparación de resinas y carbones porosos:

La síntesis de xerogeles de resina y de carbón de resorcinol-formaldehído mediante la ruta sol-gel de Pekala (Pekala, 1989) ha permitido la síntesis de materiales con porosidad modulada en un adecuado rango de tamaños. La correlación de los parámetros texturales con las condiciones de síntesis ha sido fundamental para el control de la textura del material final.

2- Aplicaciones de los xerogeles de carbón y resina estudiados:

A pesar de que las aplicaciones estudiadas en estos materiales responden a problemáticas de diferente origen, todas ellas están basadas fundamentalmente en el confinamiento y adsorción de moléculas, iones o polímeros. Sus aplicaciones han ido desde su uso como soportes para alojar gases, tales como H_2 , N_2 , y CO_2 para la captura de CO_2 en precombustión, polímeros como el óxido de polietileno u óxidos metálicos (polioxometalatos); hasta su utilidad para el estudio del comportamiento electroquímico con diferentes electrolitos (iones) en supercondensadores y baterías de litio-aire.

3- Diseño de materiales porosos:

El reto actual de este tipo de materiales es implementar nuevas estrategias de síntesis que permitan controlar de forma más efectiva el diseño de materiales porosos (Antonietti et al., 2014). De esta forma, se podría conseguir combinar diversas propiedades específicas que proporcionan ventajas para una aplicación determinada. En este sentido los métodos más utilizados han ido en dos direcciones: por un lado crear macroporosidad y además complementar la microporosidad que los carbones ya poseen. Para la creación de macroporos en la estructura se han preparado materiales de carbón utilizando moldes esféricos poliméricos que tras ser eliminados dejan en la estructura macroporos. La modulación de la microporosidad se ha llevado a cabo utilizando procesos de activación de xerogeles de resina y de carbón utilizando metodologías que son relativamente baratas y sencillas y permiten producir carbón altamente microporosos.

1.3. Estrategia de investigación adoptada

Entre las metodologías utilizadas para controlar la estructura de los nanomateriales de carbono, la polimerización sol-gel, mencionada anteriormente, ha atraído mucha atención en los últimos años para la producción de carbones porosos de resorcinol-formaldehído. Probablemente ha sido a por su coste de producción relativamente barato, su facilidad de obtención, alta porosidad, sus propiedades térmicas excelentes y la considerable conductividad eléctrica (White et al., 2010) por lo que se han hecho tan populares.

La investigación en curso en el ámbito de producción de carbono poroso por el método sol-gel se centra principalmente en el aumento de superficie a la vez que se consigue mantener el control de la distribución de poros. Sin embargo, y a pesar de los numerosos esfuerzos hechos hasta la fecha, aún existen problemas abiertos cuya

solución permitirá mejorar la metodología de síntesis. Entre ellos se encuentra el colapso de la porosidad que se produce durante el secado cuando se quieren obtener carbones con distribuciones de poro por debajo de 10 nanómetros. Este colapso se produce debido a la coalescencia del gel que produce una contracción del material que a su vez da lugar a un carbón con una estructura no porosa (Kraiwattanawong et al., 2011) (Lee et al., 2010). La solución de este problema pasa por el uso de metodologías caras y que comprenden pasos adicionales como pueden ser la liofilización (Yamamoto et al., 2001; Thery et al., 2005; Kocklenberg et al., 1998) y secado supercrítico (Carrot et al., 2007; Liu et al., 2006; Tian et al., 2011).

Otro problema surge de la necesidad de grandes áreas superficiales específicas para las diferentes aplicaciones. Para introducir este tipo de porosidad, en la actualidad los métodos de activación son los más ampliamente empleados (Contreras et al., 2010; Zubizarreta et al., 2008). Estas metodologías tienen algunas desventajas como es el mayor consumo de energía, la necesidad de un mayor número de pasos y en algunos casos la destrucción de la meso-macroporosidad creada durante el proceso de síntesis (Zubizarreta et al., 2008). Pero además, el principal inconveniente es que la formación de poros está acompañada una pérdida de masa que conlleva un bajo rendimiento global (Conceição et al., 2009; Molina-Sabio et al., 2004).

En este trabajo se ha explorado la ruta sol-gel modificando las condiciones de síntesis y añadiendo moldes para poder generar una porosidad bimodal. Esta porosidad bimodal permite generar cierta jerarquización de porosidad dentro del material (Nakanishi et al., 2007; Pauly et al., 1999; Chiu et al., 2004). Las estructuras jerarquizadas se caracterizan por la presencia de macroporos pequeños (entre 50 y 200nm), obtenidos al eliminar el molde junto con mesoporos (2-50nm), procedentes de la agregación del gel durante la síntesis, y microporos generados en la carbonización al eliminar los compuestos más volátiles (fig 1.1).

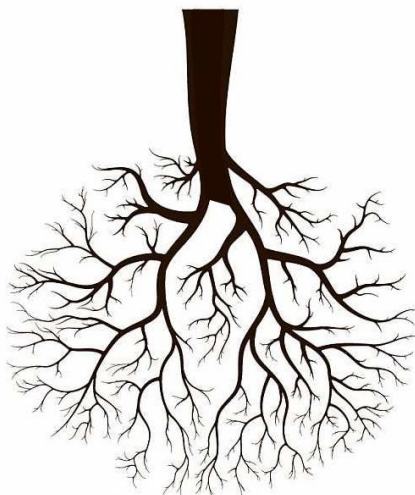


Figura 1.1 Representación de una posible estructura 2D de canales de distribución jerarquizados.

La presencia de macroporos es necesaria como vía principal de transporte de fluidos (gases o líquidos en función de la aplicación) dando lugar a una red porosa bicontinua que facilite el acceso a los poros más pequeños (meso/microporos) (Antonietti et al., 2014). Es evidente que es necesario tener una estructura porosa jerarquizada con una proporción adecuadamente balanceada de diferentes tipos de poros que permita por un lado optimizar el transporte por toda la red, debido a la presencia de poros grandes, a la vez que se aprovechan los efectos debidos a la alta superficie específica por unidad de volumen que proporcionan los poros de menor tamaño (Wang et al., 2008). Comprender esta fenomenología y desarrollar metodologías experimentales de jerarquización de porosidad son algunos de los retos abordados a lo largo de este proyecto.

1.4. Resultados alcanzados

En este trabajo se han desarrollado y caracterizado materiales porosos de resina y carbón amorfo obtenidos por diferentes vías:

- Síntesis sol-gel a partir de resinas de resorcinol-formaldehído.
- Activación de carbones y resinas con hidróxido potásico como agente activante.
- Modificación de la síntesis sol-gel mediante el uso de moldes poliméricos de látex.

La determinación estructural, textural y química muestra que se trata de xerogeles de carbón formados por nanopartículas de carbón amorfo parcialmente fusionadas que poseen superficies BET entre 500 y $1800\text{m}^2\text{g}^{-1}$. La relación monómero-catalizador utilizado durante la preparación de los xerogeles ha sido decisiva para determinar la morfología y el tamaño final de las nanopartículas de carbón. Además, las medidas de porosidad de los xerogeles de carbón muestran que estos parámetros también condicionan las propiedades texturales como son la superficie específica, el tamaño, la distribución y el volumen de poro. En el caso de las muestras activadas, la ruta y el nivel de activación determina el área superficial del carbón, así como la distribución y el tamaño de poro.

Con el objetivo de correlacionar la porosidad de estos carbones con algunas propiedades físicas, se ha evaluado la influencia de las propiedades texturales en diferentes aplicaciones como las que se describen a continuación:

El estudio del confinamiento de diferentes gases (H_2 , N_2 , y CO_2) en los diferentes carbones porosos permite evaluar la capacidad de separación de CO_2 de los cada uno de los soportes resolviendo los problemas relacionados con la pérdida energética asociada a la separación de los gases. Analizando la influencia de los parámetros texturales en el confinamiento se consiguió encontrar la estructura porosa óptima para la captura selectiva en la mezcla de gases.

El confinamiento de óxido de polietileno (PEO) en el material poroso de carbón, condujo a la desaparición del fenómeno de cristalización del polímero y un ensanchamiento de su temperatura de transición vítrea tras producirse el confinamiento

del polímero en los micro y mesoporos del material. Las conformaciones que adquiere el polímero confinado son diferentes de las características del polímero libre.

En aplicaciones electroquímicas, los electrodos resultantes fueron mecánicamente estables, fáciles de manipular proporcionando una capacidad electroquímica de 140 a 250 F g⁻¹ tras ser sometidos a test electroquímicos en una celda tipo Swagelok® a temperatura ambiente y utilizando un electrolito acuoso. Al igual que estos materiales permitieron el confinamiento de gases y polímero, fue posible la introducción de un óxido metálico en la matriz porosa de carbón que condujo a un aumento de la capacidad global del dispositivo. Introduciendo entre un 25 a un 35% en peso de óxido metálico, se llegaron a alcanzar capacidades específicas hasta un 25% mayores en comparación las que se obtienen en el material de carbón original. Al realizar las pruebas electroquímicas con electrolitos más voluminosos como sales orgánicas o líquidos iónicos, se aprecia que el efecto del tamaño de poro es considerablemente más crítico obteniendo capacidades 25-140 F g⁻¹ y 10-80 F g⁻¹, respectivamente.

En cuanto a su rendimiento como cátodos de baterías litio-aire utilizando como electrolito un líquido iónico, se ha demostrado que la estructura porosa tiene una notable influencia en la capacidad específica de descarga. De esta forma se han obtenido valores de capacidad por encima de 400mAh g⁻¹ a temperatura ambiente, para carbones con un tamaño de poro entre 20 y 40nm. Al aumentar la temperatura de trabajo a 60°C se produce un aumento de la capacidad específica de descarga, debido a la disminución de la viscosidad el electrolito, que es más acentuado cuanto menor es el tamaño de los poros del cátodo.

Para correlacionar la capacidad experimental con los parámetros texturales en supercondensadores y en baterías, se propone un semiempírico basado en dos suposiciones. Por un lado, se postula la existencia de un poro umbral por debajo del cual no hay actividad electroquímica ya que el electrolito no es capaz de penetrar en él. Además, se considera que no todo el volumen es activo electroquímicamente, y se calcula el volumen de poro que es realmente útil durante la descarga electroquímica.

1.5. Presentación de la memoria

La memoria se desarrolla en cinco bloques cuyas características se describen a continuación.

El trabajo comienza con una pequeña introducción que resume los aspectos más importantes de las resinas y los carbones haciendo un repaso histórico de la evolución de las metodologías de síntesis empleadas hasta la fecha y el estado de arte de estos materiales. Posteriormente se describen las propiedades generales tanto de los xerogeles orgánicos como de los xerogeles de carbón, enfatizando aquellas que más influyen en las aplicaciones, explicando finalmente los detalles de la síntesis y aplicaciones más utilizadas en la literatura.

El siguiente capítulo recoge todas metodologías empleadas en este trabajo para el diseño de xerogeles porosos compuestos de resinas orgánicas y carbón. Entre ellas

destacan la obtención de carbón por el método sol-gel, el empleo de moldes esféricos (moldes poliméricos esféricos mayores de 100nm) y la activación química.

El tercer bloque resalta aquellos aspectos en el que las resinas y carbones de resorcinol-formaldehído tienen mayor influencia en las diferentes aplicaciones. Este gran bloque hace un estudio de la influencia de los parámetros texturales de estos materiales en aplicaciones convencionales: confinamiento de gases a altas presiones (CO_2 , N_2 , H_2), confinamiento de polímeros y comportamiento electroquímico de los carbones porosos como supercondensadores y baterías de litio-aire.

El último capítulo comienza con un resumen de los principales resultados alcanzados y continúa con las principales conclusiones que se sacan del trabajo. La parte final de este capítulo se enfoca en las perspectivas de futuro de los carbones sintéticos de resorcinol-formaldehído señalando los aspectos que aún quedan por abordar.

Para finalizar se exponen los apéndices que contiene información sobre técnicas o modelos matemáticos empleados en la caracterización y conceptos básicos relacionados con las materias que se tratan en la tesis.

CAPÍTULO II

RESINAS Y CARBONES SINTÉTICOS DE RESORCINOL FORMALDEHÍDO: ANTECEDENTES

En el presente capítulo se describe la síntesis y algunas aplicaciones de los xerogeles de resina y carbón sintéticos basados en la reacción sol-gel de resorcinol-formaldehído. El objetivo de este capítulo es situar al lector en lo que se conoce hasta la fecha de los temas abordados en este proyecto, resaltando algunos de los problemas abiertos, y que a nuestro juicio necesitan seguir estudiándose.

La metodología de síntesis sol-gel propició el descubrimiento de los primeros geles a finales del siglo XIX (Calvo et al., 2011a), proporcionando hasta la fecha una amplia variedad de geles orgánicos e inorgánicos. El proceso sol-gel implica que monómeros en disolución polimerizan formando polímeros que pueden dar origen a nanofases diferenciadas conocidas como coloides o suspensión coloidales (sol). Si las partículas coloidales no son estables en el medio en suspensión, y sus interfases presentan moléculas con grupos reactivos, pueden agregarse y retener el medio de suspensión formando una red polimérica integrada (gel). Los primeros geles sintéticos producidos por este método eran en su mayoría de origen inorgánico y se obtenían por reacciones de hidrólisis-condensación de alcóxidos metálicos dando lugar a compuestos con alta superficie específica y propiedades morfológicas y estructurales únicas (De Sousa et al., 2001). Los precursores que se utilizaban principalmente en estas reacciones eran aluminatos, titanatos o boratos, siendo los más utilizados los alcoxilanos que dan lugar a los geles de sílice. La reacción de éstos últimos está basada en la hidrólisis inicial de los alcoxilanos produciendo grupos $\text{Si}(\text{OH})_4$ que condensan para generar un gel de sílice formado por una red de grupos siloxano (Si-O-Si) dejando en la superficie grupos silanol (Si-OH) que en determinadas condiciones se disocian y estabilizan las partículas (medio básico) (Stöber et al., 1968). Por medio de esta metodología se consiguieron obtener geles controlando las propiedades texturales y morfológicas que además demostraron tener una excelente capacidad de adsorción, siendo capaces de soportar un alto choque térmico y pudiéndose obtener de forma escalable con un bajo coste de producción. Este conjunto de ventajas junto con la gran cantidad de aplicaciones en diferentes campos y la posibilidad de controlar las propiedades texturales del material fue lo que motivó el desarrollo de esta metodología de síntesis para la producción del primer gel de origen orgánico (Pekala, 1989a).

Análogamente a los geles de sílice, el primer gel de carbón se obtuvo por polimerización sol-gel de resorcinol y formaldehído en condiciones básicas dando lugar a un material que forma una red de partículas coloidales interconectadas dotando al material de alta porosidad y baja densidad. Para mejorar el desarrollo de las resinas de resorcinol formaldehído es importante conocer la química y el mecanismo por el cual estos materiales se forman. Por ello, desde la obtención del primer aerogel orgánico (Pekala, 1989b) han surgido en las últimas décadas multitud de trabajos donde no solo se describen las diferentes metodologías de síntesis que se pueden utilizar para la obtención de estos materiales sino también las condiciones que influyen en las propiedades finales de los geles. Aunque Pekala (Pekala, 1989c) comenzó a determinar algunos parámetros que afectaban a las propiedades finales del material, Tamon et al (Tamon et al., 1997) establecieron los parámetros de la síntesis más importantes que afectan a la estructura y textura de estos materiales. Años más tarde Lin et al (Lin et al., 1997) proponen un mecanismo de formación de los geles donde hay una primera etapa de adición en la que se forman derivados del resorcinol que entran en una segunda etapa de condensación donde el polímero comienza a crecer y se empieza a desarrollar la red del gel.

Debido a que los aerogeles se obtienen utilizando un proceso de secado supercrítico relativamente costoso, con el paso del tiempo se desarrollaron otras

metodologías de secado para obtener geles de forma más fácil y barata. Entre ellos se encuentran los criogeles (Mathieu et al., 1997) cuando el secado se produce tras liofilizar el gel mojado (acuagel), o xerogeles (Pirard et al., 2003) si el secado se realiza a presión atmosférica sin ningún tipo de pretratamiento. Aunque estos métodos de secado permiten reducir los costes de producción de los geles (Job et al., 2005), la principal desventaja es que se produce el colapso parcial de la estructura porosa destruyendo parte de la porosidad inicial (Calvo et al., 2011). Tras el descubrimiento de los geles orgánicos de resorcinol formaldehído se obtuvieron xerogeles de carbono vítreo por pirolisis en atmósfera inerte de los geles originales (Pekala et al., 1992). El material resultante tiene la ventaja de poseer las propiedades características de los carbones a la vez que mantiene las propiedades texturales y morfológicas originales del gel precursor. Complementariamente se desarrollaron vías alternativas para la preparación de aerogeles utilizando otros precursores, complementando de esta forma la aproximación de los geles de resorcino-formaldehído. Por ejemplo la introducción en el sistema RF de precursores nitrogenados como la melamina permite obtener geles dopados con nitrógeno (Ruben et al., 1995). También, la preparación de aerogeles de carbón empleando precursores más baratos, normalmente derivados de la biomasa, se traduce en grandes ventajas económicas a la vez que una mayor facilidad en el proceso de obtención del gel (White et al., 2010).

Para incrementar la porosidad de estos geles y a la vez enriquecer su estructura química, uno de los métodos más extendidos es la activación. El proceso de activación consiste básicamente en la reacción del gel con un agente activante, durante o después de la carbonización, con el objetivo de generar poros adicionales a los ya creados durante la síntesis y además, ensanchar los poros ya existentes, especialmente los más pequeños. Estos métodos de activación se siguen utilizando en la actualidad ampliamente ya que introducen una alta porosidad y dotan a los aerogeles de extraordinarias superficies específicas (por encima incluso de $2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). La desventaja de estas metodologías radica en la etapa de postactivación que implica un empleo de energía y tiempo mayor al introducir más etapas en la producción del aerogel. En cuanto al procedimiento de obtención de los carbones hay otra desventaja adicional ya que los procesos de activación están basados en la formación de poros consumiendo el material original. Esto supone una notable pérdida de masa que, teniendo en cuenta la masa de precursor original, da lugar a un rendimiento global bajo. Las técnicas de activación, producen además cambios significativos en la composición química del material ya que introducen heteroátomos en la superficie del carbón.

En la actualidad las nuevas técnicas de diseño y síntesis química, que se están llevando a cabo para este tipo de materiales, están enfocadas a la obtención de carbón poroso empleando nuevas metodologías de síntesis en el proceso sol-gel más baratas, haciendo estos materiales más atractivos para la industria (Li et al., 2013). En este sentido, White et al (White et al., 2010) han obtenido materiales de carbón por carbonización hidrotermal de hidratos de carbono a través de un proceso sol-gel, demostrando que los métodos que se usan habitualmente para estructurar sólidos inorgánicos pueden ser potencialmente aplicables para la preparación de materiales de carbón. La carbonización hidrotermal se puede describir como un método de

aceleración del proceso de carbonificación que sufre la biomasa de forma natural, convirtiendo en apenas unos días, incluso en horas, un proceso que puede durar millones de años. El empleo de la carbonización hidrotermal convierte materias primas muy baratas y disponibles, como son los carbohidratos o los residuos biológicos, en material de carbono de alto valor añadido (Titirici et al., 2008). El problema de esta vía es que la porosidad del material está ligada a la estructura del precursor original, con poca capacidad de influencia en la síntesis, a excepción de creación de microporosidad mediante un tratamiento de activación.

Además del abaratamiento del proceso de síntesis, parece claro que las futuras tendencias en la síntesis sol-gel deben estar encaminadas al diseño de una porosidad jerarquizada. Este tipo de porosidad permitiría optimizar el transporte en la red porosa y las propiedades relacionadas con el área superficial al mismo tiempo (Nakanishi et al., 2007), principalmente por la importancia que esta porosidad jerarquizada tiene a la hora de utilizarla para determinadas aplicaciones (Wang et al., 2008). Las estructuras jerarquizadas que se obtienen están formadas por macroporos, interconectados con mesoporos y estos a su vez con microporos. La función de los macroporos en la estructura es la de actuar como sistema de transporte de líquidos o gases (en función de la aplicación) para aumentar la accesibilidad a los pequeños poros, mientras que los poros más pequeños (microporos y mesoporos) proporcionan una mayor área por unidad de volumen. Hace tiempo que este tipo de sistemas jerárquicos ya se han desarrollado para geles de sílice (Nakanishi et al., 1991) dando lugar al desarrollo de una mesoporosidad bien definida que se forma dentro de una red continua de macroporos. Estos macroporos se obtienen por el empleo de moldes duros (sílice) o blandos (polímeros, surfactantes) durante la síntesis del gel. Los moldes actúan en la estructura como precursores del hueco y al ser eliminados dejan un macroporo esférico, conectado con la estructura meso/microporosa y que además actúa como sistema de transporte rápido. La principal diferencia entre unos y otros es que los primeros necesitan ser disueltos después de la síntesis (Wang et al., 2012) para dejar el poro y en el caso de los moldes blandos se pueden eliminar fácilmente por descomposición térmica o extracción (Liang et al., 2008).

2.1. Propiedades del resorcinol

El resorcinol es conocido desde hace más de 100 años como un compuesto químico muy versátil debido a las extraordinarias propiedades que posee, siendo fundamental para el desarrollo de nuevos compuesto químicos de alto valor añadido en multitud de aplicaciones tecnológicas de gran utilidad para el ser humano (Durairaj, 2005). Entre los primeros usos, el resorcinol se convirtió en una de las materias primas más importantes en el desarrollo de diferentes tipos de resinas sintéticas con propiedades adhesivas excepcionales. Estos adhesivos derivados del resorcinol cobraron tal importancia que se llegaron a utilizar en la producción de hélices para los primeros helicópteros que se produjeron y en la fabricación de los contrachapados de los bombarderos durante la segunda guerra mundial. Entre las propiedades que poseen estas resinas fenólicas destaca la gran resistencia mecánica que les dota de un gran ciclo de

vida útil, manteniendo la capacidad de adhesión frente a la exposición de gran parte de disolventes, incluso en condiciones de alta humedad y temperatura. Esta es la razón de que estos materiales se hayan utilizado ampliamente en multitud de procesos industriales para adherir superficies de madera, papel, textiles, gomas, metales, vidrio cemento y materiales cerámicos.

En la producción de estas resinas para diferentes aplicaciones de alto valor añadido, se han utilizado hasta la fecha diferentes aldehídos como precursores en función de la aplicación. Los más frecuentemente usados han sido los aldehídos alifáticos donde están incluidos el acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído o el más simple y más comúnmente usado: el formaldehído. En particular, este último reacciona con el resorcinol para producir resinas de resorcinol-formaldehído que poseen la gran variedad de aplicaciones industriales en el campo de la producción de adhesivos mencionadas anteriormente. Estas resinas de resorcinol-formaldehído (RF) comenzaron a cobrar aún mayor importancia tras al descubrimiento de los xerogeles poliméricos porosos producidos por el método sol-gel.

En cuanto a su naturaleza, el resorcinol es un sólido cristalino de color blanco con un sabor amargo y un olor aromático característico de los compuestos derivados del benceno. Estructuralmente, se trata de una molécula con dos grupos hidroxílicos en un anillo aromático que se encuentran en posición 1,3 o meta uno respecto del otro como se presenta en la figura 2.1.

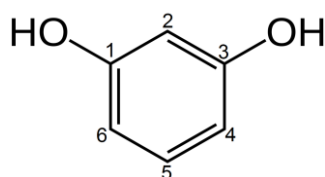


Figura 2.1 Estructura del resorcinol.

El resorcinol es también conocido con otros nombres como resorcin, meta-dihidroxibenceno, 1,3-dihidroxibenceno, 3-hidroxifenol aunque el nombre recomendado por la IUPAC es el de 1,3-benzenodiol (Panico et al., 1992). La estructura única que posee le proporciona propiedades que le dotan de un gran valor añadido en diferentes aplicaciones. Su alta reactividad es principalmente debida a la localización que ambos grupos hidroxilo tienen uno respecto al otro en el anillo aromático. Los átomos de carbono adyacentes a estos grupos (posiciones 2, 4 y 6) son particularmente reactivos al encontrarse fuertemente activados por efecto conjugativo y efecto inductivo, mientras que el carbono de la posición 5 prácticamente no toma parte en ningún tipo de reacción.

Tiene una densidad de 1.3 g/cm³ y su punto de fusión se sitúa en torno a 110°C tendiendo a volatilizarse y a sublimar cerca del punto de fusión. Al poseer grupos hidroxilo y dobles enlaces en el mismo carbón, el resorcinol posee tautomería ceto-enólica como muestra la figura 2.2:

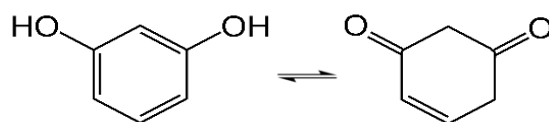


Figura 2.2 Tautomería ceto-enólica del resorcinol. Izquierda forma enólica, derecha forma cetónica.

Aunque en equilibrio el resorcinol se presenta prácticamente en la forma enólica (Wheland, et al., 1955) puede experimentar reacciones características de ambas estructura, siendo las reacciones de la forma cetónica menos importantes. Los grupos hidroxilo proporcionan además una gran solubilidad en agua (1.63g mL^{-1}) y otros disolventes orgánicos polares tanto próticos (alcoholes, ácidos carboxílicos, etc) como apróticos (cetonas, aldehídos) siendo prácticamente insoluble en disolventes apolares (benceno, cloroformo, tetracloruro de carbono). Su alta solubilidad en disolventes polares ha facilitado la síntesis en medio acuoso de una amplia gama de productos de alta demanda en el mercado y en particular para la producción de las resinas orgánicas de resorcinol formaldehído.

La reacción de resorcinol con formaldehído para producir resinas orgánicas es bien conocida desde hace más de veinte años debido a sus múltiples usos en industrias como la maderera o del plástico. Parece lógico pensar que esta reacción con el resorcinol se podría asemejar considerablemente a la de cualquier fenol debido a que la estructura es muy similar. En realidad la reactividad del resorcinol es completamente distinta y da lugar a productos completamente diferentes de los obtenidos utilizando otros fenoles. La reactividad y el mecanismo de reacción con el fenol están documentados y bien establecidos, sin embargo; la reacción del resorcinol-formaldehído no está claramente entendida y totalmente aceptada (Durairaj, 2005). La principal razón de esta diferencia es la existencia de dos grupos hidroxilo en el anillo de benceno que al estar localizados en posición 1 y 3, activan doblemente las posiciones 2, 4 y 6. Como consecuencia de esta activación, la densidad de los electrones σ y π contribuye enormemente a la sustitución electrófila de los protones en estas posiciones. La tabla 2.1 compara la velocidad de reacción del formaldehído para diferentes derivados fenólicos, entre ellos el resorcinol, suponiendo que la velocidad de reacción formaldehído fenol no sustituido tiene un valor de uno:

Derivado fenólico	Velocidad de reacción relativa
Fenol	1
Para-metilfenol	0.35
Orto-metilfenol	0.26
Meta-cresol	2.88
3,5-Dimetilfenol	7.75
Resorcinol	12.2

Tabla 2.1 Velocidad de reacción del formaldehído frente a diferentes derivados fenólicos relativizadas frente al fenol.

De la tabla 2.1 se puede comparar la reactividad del resorcinol con la de diferentes fenoles, siendo en el caso del fenol doce veces mayor (Pekala, 1989d). Además, se observa que la presencia de grupos metilo en posiciones orto o para en el anillo de benceno en un fenol tiende a retrasar la velocidad de reacción con el formaldehído. Por el contrario la presencia de un grupo metilo o hidroxilo en posición meta parece aumentar la reactividad del fenol. La razón por la que el resorcinol tenga una reactividad tan alta en relación a otros fenoles similares se debe a las estructuras resonantes que se forman (figura 2.3) al abstraer un protón.

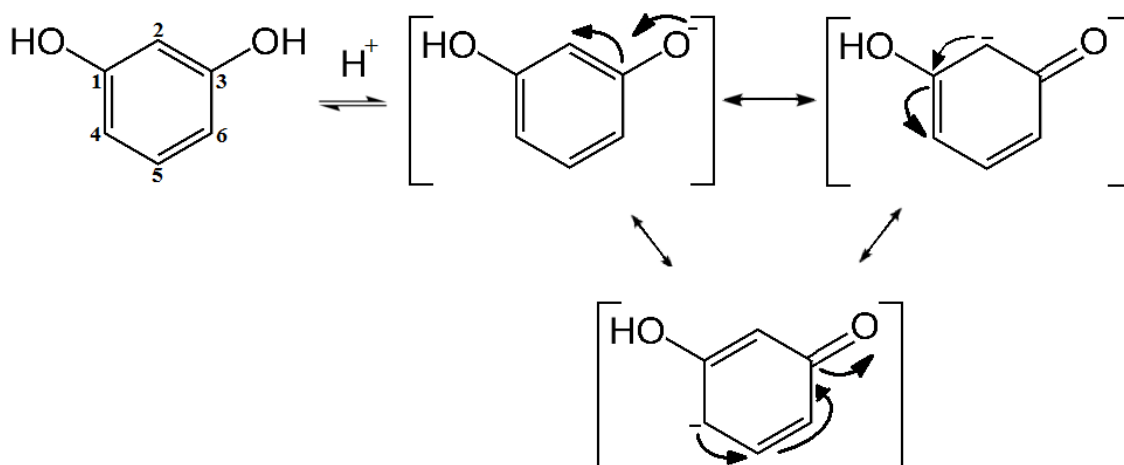


Figura 2.3 Formas resonantes del anión resorcinol tras perder un protón.

Como se aprecia en la figura 2.3, los grupos hidroxilo que posee el anillo de benceno estabilizan las formas resonantes activando en gran medida las posiciones orto (2 y 6) y para (4) en la reacción con el formaldehído. El resorcinol puede experimentar todas las reacciones típicas de un fenol pero éstas se producen a mayor velocidad por la mejora en la densidad de electrones en las posiciones 2, 4 y 6. Aunque en la posición 2 la densidad de carga es mayor, es una posición estéricamente impedida debido a los sustituyentes hidroxilo del anillo, por lo que la sustitución se ve favorecida en las posiciones 4 y 6 (Varagnat, 1981). Estas propiedades estructurales, que dan lugar a la alta reactividad del resorcinol en comparación con el resto de fenoles, hacen que las condiciones de reacción necesarias para producir resinas de resorcinol formaldehído sean diferentes.

2.2. Xerogeles porosos de RF

Un coloide es una suspensión en la cual la fase dispersa es tan pequeña que las fuerzas gravitatorias son despreciables y las interacciones están controladas por fuerzas de corto alcance tales como las fuerzas de van der Waals y la cargas superficiales. Un sol es un tipo de suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido que puede ser utilizada para generar un gel polimérico en un proceso conocido como sol-gel. (Brinker

et al., 1990). En este proceso, los precursores (compuestos de partida) para la preparación de un coloide suelen consistir en un metal rodeado de ligandos o de un monómero orgánico. Estos precursores experimentan reacciones de adición y condensación, como se verá más adelante, generando oligómeros. Este tipo de reacción puede continuar construyendo moléculas cada vez mayores en lo que se conoce como proceso de polimerización. Un polímero es una molécula gigante formada por cientos o miles de unidades denominadas monómeros que son capaces de formar al menos dos enlaces. El número de enlaces que un monómero puede formar se conoce como funcionalidad. Si existe un monómero que presenta una funcionalidad mayor de 2, las cadenas se pueden unir por entrecruzamiento y formar una estructura tridimensional (fig 2.4).



Figura 2.4 Polímero construido por la ramificación de un monómero con una funcionalidad mayor de 2 (Meakin, 1988).

Si un monómero puede establecer dos o más enlaces, entonces no hay límite en el tamaño de la molécula que se puede formar. Si además esta molécula alcanza dimensiones macroscópicas, extendiéndose por toda la disolución, la sustancia se denomina gel. De esta forma un gel es una sustancia que contiene un esqueleto sólido envolviendo una fase líquida continua. La continuidad de la estructura sólida da elasticidad al gel. Los geles se pueden formar desde soles de partículas, cuando las fuerzas de dispersión atractivas hacen que las partículas se agreguen de tal forma que formen una red.

Tras la formación del gel, se puede producir una reducción espontánea de sus dimensiones, debido a una contracción de la red, esta reducción de tamaño es conocida también como sinéresis. La contracción es resultado de la formación de enlaces por la atracción entre partículas, inducido por la expulsión del líquido de los poros. La contracción de un gel, por la evaporación del líquido durante el secado, comprende la

deformación de la red y el transporte de un líquido a través de los poros. En función de las condiciones de evaporación se distinguen tres tipos de geles: aerogeles, criogeles o xerogeles

El secado por evaporación en condiciones normales da lugar a una presión capilar que es responsable de la contracción de la red del gel anteriormente mencionada. El gel resultante llamado xerogel, se reduce frecuentemente entre 2 y 5 veces en comparación con el gel mojado. Si el gel se deja en un autoclave y se seca en condiciones supercríticas, no existe una interfase entre el líquido y el vapor por lo cual no hay presión capilar y la contracción es relativamente pequeña. Este proceso es conocido como secado supercrítico y el producto es denominado aerogel. Los aerogeles básicamente son un tipo de espuma formados por polímeros con una estructura abierta de poros menores de 50 nanómetros en la que los volúmenes de poro no están sellados y están interconectados. Son los materiales que poseen la mayor superficie específica por gramo de todos los que se conocen hasta la fecha y son materiales con densidad baja, alta porosidad y un excelente aislamiento térmico. Existen tres tipos: Inorgánicos, orgánicos y aerogeles de carbono. Los inorgánicos provienen de los hidrogeles de alto entrecruzamiento obtenidos por policondensación de alcóxidos metálicos, mientras que un aerogel orgánicos es básicamente una estructura sólida de poros nanométricos y partículas interconectadas que se obtiene por reacciones de polimerización entre bencenos hidroxilados y aldehídos, que tras un proceso de carbonización dan lugar a otro tipo de aerogeles llamados aerogeles de carbón.

Como ya se introdujo anteriormente, el primer aerogel orgánico se sintetizó por policondensación de resorcinol con formaldehído en medio acuoso utilizando carbonato sódico como catalizador (Pekala, 1989d). Existen otras combinaciones de fenol-aldehído para formar los geles como fenol-formaldehído (Mukai et al., 2005), fenol-furfural (Long et al., 2008) fenol-melamina-formaldehído (Long et al., 2008), cresol-formaldehído (Li et al., 2001); o incluso, con la intención de reducir los costes de los precursores originales, celulosa (Gryzb et al., 2010). A pesar de la variedad de precursores, los más comúnmente usados son el resorcinol y el formaldehído (Job et al., 2004). La razón principal del empleo de resorcinol es porque se considera un material ideal por su habilidad de formar geles a baja temperatura ya que tiene tres posiciones activas y reacciona doce veces más rápido que el fenol. El resorcinol experimenta las reacciones típicas de un fenol en medio alcalino formando compuestos con grupos metilol ($-\text{CH}_2\text{OH}$), metileno puente ($-\text{CH}_2-$) y benciléter puente ($-\text{CH}_2\text{OCH}_2$). La formación de geles orgánicos comprende tres etapas de acuerdo con los trabajos de Lin et al (Lin et al., 1997):

- Formación de las partículas: Se forman inicialmente pequeños núcleos de partículas en disolución constituidos por unas pocas moléculas de resorcinol y formaldehído.
- Gelificación y curado: En esta etapa el polímero crece de forma tridimensional, produciéndose el posterior entrecruzamiento.
- Secado: Tras obtener el gel mojado se elimina el disolvente en condiciones subcríticas (xerogeles), supercríticas (aerogeles) o liofilización (criogeles).

La figura 2.5 ilustra las diferentes etapas que comprende la formación del gel:

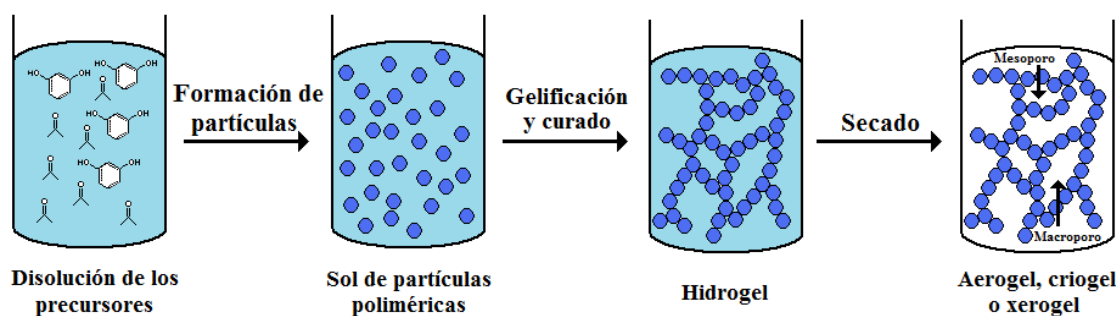


Figura 2.5 Representación esquemática de las etapas involucradas en la síntesis de los diferentes xerogeles de resina.

En todas las etapas descritas anteriormente existen un número importante de variables que definen las propiedades estructurales y texturales finales del material. Esto pone de manifiesto no solo la versatilidad de la ruta sino también la complejidad para entender el mecanismo de formación de las partículas, ya que éste depende de muchas variables que son dependientes entre sí (Al.-Muhtaseb et al., 2003) y condicionan en su conjunto la porosidad final del material.

Los xerogeles de resina resorcinol-formaldehído constituyen un tipo de polímero sintético termoestable con una amplia variedad de aplicaciones. Entre ellas destacan los polvos de moldeo, los materiales de aislamiento térmico y adhesivos en la fabricación de aglomerados y contrachapados que suponen un 75 % del total de las resinas fenólicas producidas (Gardziella et al., 2000). El consumo mundial de estas resinas en el año 2001 fue de 2,9 millones de toneladas, lo que da idea de la importancia de estos polímeros en aplicaciones industriales (Greiner, 2002).

Estas resinas de resorcinol-formaldehído pueden ser sintetizadas en condiciones ácidas o alcalinas tomando el nombre de resinas tipo “novolak” o tipo “resol”, respectivamente. Las resinas novolak se obtienen utilizando una relación molar resorcinol/formaldehído superior a la unidad y todas sus cadenas finalizan en una molécula de resorcinol. Cuando se sintetizan las resinas tipo resol en condiciones alcalinas la relación molar resorcinol/formaldehído es inferior a la unidad y la etapa de curado se desarrolla por sí misma sin necesidad de añadir un agente endurecedor. Tanto para las resinas tipo novolak como resol, la etapa de fabricación de la resina supone el mayor coste debido al precio de las materias primas. Esto es lo que ha motivado la búsqueda de diseñar nuevas rutas sintéticas donde se empleen nuevas materias primas alternativas. Entre ellas destacan las rutas donde existe una sustitución parcial del monómero fenólico por lignina, que son sustancialmente más baratas y suponen una reducción sustancial del coste final de producción de la resina base.

A pesar de la gran versatilidad de estas resinas los costes de producción que acarrearán de los xerogeles de carbón que proceden de ellas, para su uso en algunas aplicaciones, son altos por lo que se ha preferido utilizar carbones activados procedentes de fuentes naturales. La fabricación de 1 gramo de carbón a partir de resorcinol es en

torno a cien veces más cara que si se utiliza celulosa como precursor como se detalla a continuación. Si se parte de resorcinol para producir un gramo de carbón se necesitan carbonizar aproximadamente dos gramos de resina de resorcinol. Como el precio de un kilogramo es de 500 dólares (Sigma Aldrich), el coste de las materias primas para producir un gramo de carbón sería de aproximadamente un dólar. Utilizando celulosa como precursor se necesitan 10 gramos para producir un gramo de carbón porque al carbonizar la celulosa solo se conserva un 10% (Cagnon et al., 2009; Yang et al., 2007). Si el precio de una tonelada de celulosa es de 845 dólares (Indexmundi), producir un gramo de carbón a partir de ésta es de algo menos de un céntimo de dólar.

Además del mayor coste por el precio de las materias primas, si quisiéramos trasladar el proceso de producción de estas resinas a una escala industrial nos encontraríamos con que el método de síntesis no es muy adecuado ya que se necesitan varios días en preparar el material final.

En cuanto a los procesos involucrados, aún considerando que el proceso de activación en carbones naturales es equiparable al proceso de carbonización de las resinas, el secado encarece aún más el precio final de la producción de carbón. El intercambio de disolvente durante varios días, para producir aerogeles y criogeles, incrementa los costes de producción a la vez que reduce la viabilidad el proceso. La tabla 2.2 resume los costes y las operaciones básicas en los dos tipos de síntesis.

Precursor	Coste síntesis (dólares)	Tratamientos posteriores a la síntesis
Resorcinol	1,00	Secado y carbonización
Celulosa	0.01	Activación

Tabla 2.2 Coste de producción de un gramo de carbón utilizando diferentes precursores

A pesar de que las condiciones económicas son muy desfavorables, se ha escogido la ruta sol gel porque permite actuar sobre el diseño de la porosidad del material final, mientras que empleando vías que utilizan carbones procedentes de la biomasa existe poca capacidad de manipular la porosidad del material en la síntesis, ya que está ligada a la estructura de la matriz de partida original.

Debido a las desventajas económicas de estos materiales, se han puesto en marcha diferentes métodos más rápidos y baratos para producir geles, haciendo más competitiva la ruta de obtención de estos materiales (Calvo et al., 2011). Algunos de estos trabajos están basados en el uso de radiación electromagnética durante la síntesis y el secado de las muestras. Por ejemplo, con el uso de microondas se consigue no solo reducir los costes de producción sino también el tiempo necesario para obtener los geles.

2.2.1. Síntesis de xerogeles de resorcinol-formaldehído

Los xerogeles son materiales poliméricos nanoestructurados generados por reacción entre formaldehído y fenol que se caracterizan porque su síntesis se lleva a cabo generalmente en medio básico y en condiciones muy diversas. Las relaciones molares resorcinol-formaldehído van de 1:1 a 1:3. Las variables que influyen sobre la formulación de la resina son la temperatura, la relación molar resorcinol-formaldehído, la concentración y el tipo de catalizador; siendo esta última variable de una gran influencia sobre la estructura molecular de la resina fenólica final. En primer lugar se produce una etapa de adición seguida de una etapa de condensación o formación del prepolímero para finalmente proceder al secado en llevado a cabo en condiciones subcríticas.

La receta generalmente usada para producir los xerogeles es la siguiente: el resorcinol y el formaldehído se mezclan en una disolución acuosa que contienen un catalizador (ácido o básico). Los reactivos se mezclan utilizando relaciones molares adecuadas y obteniendo el gel por calentamiento de la disolución inicial de los precursores para finalmente llevar a cabo la eliminación del disolvente. En la síntesis se utiliza un exceso de formaldehído para maximizar la densidad de entrecruzamiento del xerogel.

De forma general, los parámetros que afectan en mayor medida a las propiedades de los geles son la relación resorcinol catalizador (que está relacionada con el pH inicial de la disolución de precursor) y la concentración del resto de los reactivos (Al-Muhtaseb et al., 2003). Una variación en estos parámetros provoca cambios significativos en la propiedades porosas finales del gel orgánico, pudiendo pasar de un gel altamente poroso a un material totalmente no poroso. Sin embargo, existen otras variables que tienen cierta influencia en el desarrollo de la porosidad como es la temperatura o la naturaleza del disolvente utilizado en la fase de secado (Job et al., 2007). La reacción del resorcinol y formaldehído puede transcurrir sin la necesidad de ningún catalizador pero se comprueba que para pHs por debajo de 3 la reacción puede ser catalizada por iones H^+ mientras que a pHs por encima de 4 es catalizada por iones OH^- (Figura 2.6).

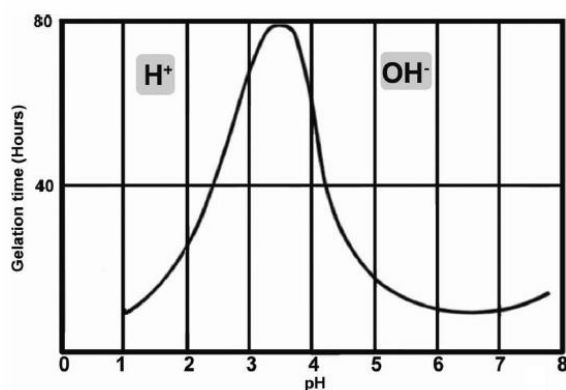


Figura 2.6 Tiempo de gelificación frente al pH (Durairaj, 2005).

Como muestra la figura 2.6 el tiempo máximo de gelificación se da a en el rango de pHs entre 3 y 4. Por ello, es muy recomendable utilizar catalizadores ácidos o básicos para reducir el tiempo de gelificación.

En la primera de las tres etapas para la producción del gel se forma un sol de partículas poliméricas, estando involucradas dentro de esta etapa dos reacciones: Adición y condensación. La primera es catalizada en condiciones básicas mientras que la segunda necesita un catalizador ácido.

Después de estas reacciones se forma un polímero y como consecuencia la disolución inicial (sol) empieza a ganar viscosidad hasta que da lugar a un sólido (gel) que tiene agua confinada en sus poros. El tiempo que transcurre desde la disolución de los precursores hasta alcanzar una forma sólida es lo que se conoce como tiempo de gelificación. En la reacción de adición el medio básico favorece la abstracción de un hidrógeno del resorcinol formando un anión más reactivo que posteriormente reacciona con el formaldehído para producir hidroximetilderivados tales como monometilresorcinol y dimetilresorcinol (figura 2.7).

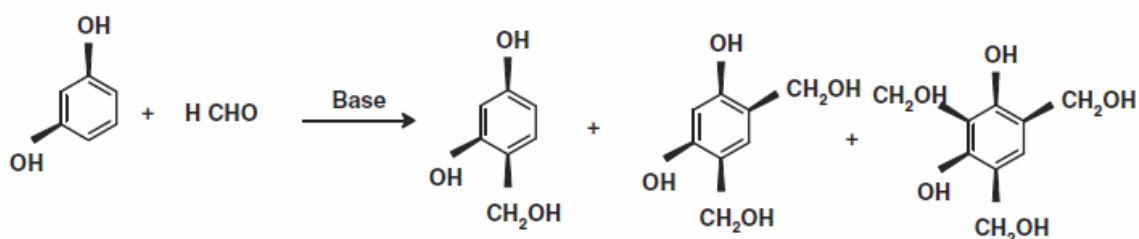


Figura 2.7 Mecanismo de polimerización del resorcinol y formaldehído I. Etapa de adición: Formación de hidroximetilderivados.

Tras la formación de los primeros compuestos fenólicos hidroximetilados, éstos pueden reaccionar con otros metil derivados que poseen enlaces metiléter formando un sol de partículas coloidales que comienzan a entrecruzarse dando lugar a agregados de un diámetro entre 7 y 10nm (Al-Muhtaseb et al., 2003). Finalmente pueden condensar consigo mismo o con el resorcinol, en medio ácido, para dar el prepolímero (figura 2.8).

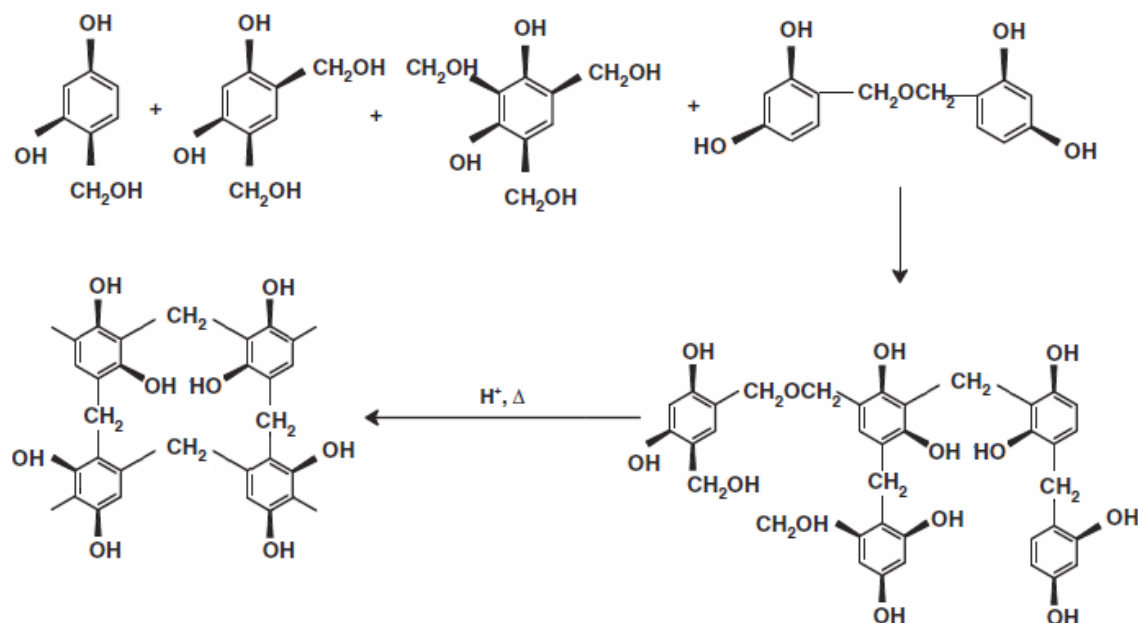


Figura 2.8 Mecanismo de polimerización del resorcinol y formaldehído I. Etapa de condensación: Formación del gel mojado.

La formación del prepolímero requiere una temperatura de reacción comprendida entre 60 y 100°C y un pH elevado (Astarloa et al., 2000; Gardziella et al., 2000). La razón de ello es que la cinética de la condensación se ve desfavorecida a temperaturas inferiores a 60°C y por encima de 100°C el entrecruzamiento es escaso, afectando a las propiedades finales de la resina.

De acuerdo con este mecanismo, el pH de la disolución inicial controla la polimerización y el posterior entrecruzamiento. Además, como se explicará más detalladamente, el pH inicial también condiciona el crecimiento del gel y por lo tanto la estructura porosa final del material.

Añadiendo catalizadores ácidos para modificar el pH del medio se contribuye a la formación otro tipo de metil derivados de resorcinol que contienen puentes metileno dando lugar a lo que se conoce como resina de novolak (Durairaj et al., 2005). En este caso el mecanismo de reacción comprende una primera etapa donde se produce la formación de los hidroximetil derivados y finalmente la condensación de éstos para formar puentes metileno (-CH₂-) y metiléneter (-CH₂-O-CH₂-) como muestra la figura 2.9.

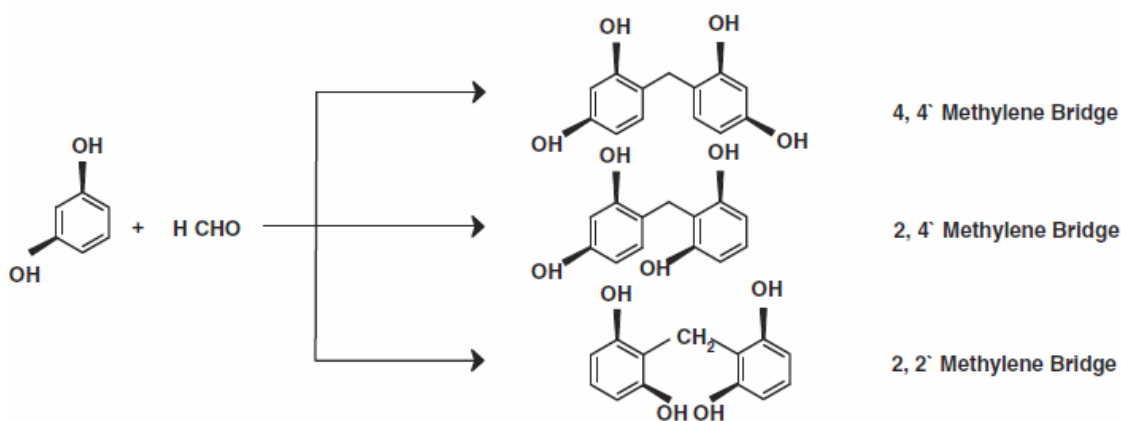


Figura 2.9 Mecanismo de formación de las resinas tipo novolak en condiciones ácidas.

Para la reacción de polimerización del resorcinol formaldehído en condiciones básicas, uno de los compuestos más utilizados es el carbonato de sodio (Na_2CO_3). Algunos autores defienden que la naturaleza del compuesto utilizado para modificar el pH tiene un efecto claro sobre la velocidad de reacción por lo que se considera un catalizador (Fairen et al., 2006). Sin embargo, otros afirman que el carbonato de sodio no es un catalizador hablando estrictamente, porque su única función es la de aumentar el pH de la disolución resorcinol-formaldehído al aumentar la concentración de aniones hidróxido (Job et al., 2005). De hecho los cationes sodio no tienen ningún efecto directo en la reacción de polimerización mientras que los aniones CO_3^{3-} tan solo son un simple regulador del pH pudiendo utilizar para la síntesis cualquier base que no reaccione con el resorcinol o el formaldehído (Job et al., 2004). Independientemente de la naturaleza del compuesto usado para acelerar la reacción, la relación molar R/C (Resorcinol/Catalizador) es un parámetro comúnmente citado en la síntesis de estos materiales. Este parámetro está directamente relacionado con el pH del medio de reacción y además, como el pH se modifica a medida que la reacción transcurre, es más útil considerar R/C como el parámetro que controla la reacción (Sharma et al., 2009).

La concentración de catalizador controla el tamaño de las partículas que se forman y el grado de dilución determina la densidad del gel (Frackowiak et al., 2001). Cuando se utilizan altas concentraciones de catalizador se producen materiales con pequeños poros mientras que el empleo de concentraciones bajas de catalizador da lugar a formación de poros grandes (Al-Muhtaseb et al., 2003). Esto se debe a que la alta concentración de catalizador favorece la reacción de adición formándose agregados de nanopartículas muy ramificados que dan lugar a una red muy tupida de partículas pequeñas interconectadas (Figura 2.10a). Por otro lado, cuando el pH es menor (R/C toma valores mayores) la formación de hidroximetil derivados en la etapa de adición es más lenta formándose menos aniones resorcinol. De esta forma hay tiempo suficiente para que las partículas poliméricas crezcan en mayor medida produciendo agregados poco ramificados que al condensar dan como resultado estructuras más abiertas formadas por poros mayores (Figura 2.10b).

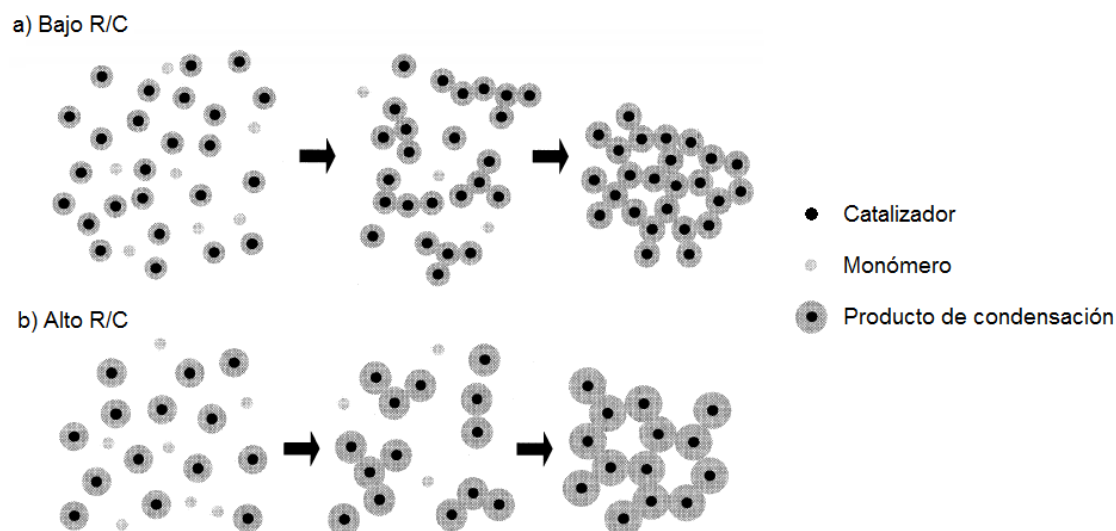


Figura 2.10 Representación de la influencia del pH de la disolución de precursores en la estructura porosa final del gel. Arriba: a) altas concentraciones de catalizador. Abajo: b) bajas concentraciones de catalizador (Yamamoto et al., 2001).

Esta es la razón fundamental por la que la relación R/C juega un papel tan importante en la reacción sol-gel, ya que determina el tamaño de las partículas poliméricas que se forman durante la gelificación que posteriormente van a condicionar el tamaño de los poros del material final de carbono (Lin et al., 1997).

La etapa de curado consiste en el aumento del tamaño de los primeros agregados poliméricos por procesos de ramificación y entrecruzamiento para formar una red tridimensional de elevado peso molecular. El curado de las resinas termoestables incluye el proceso de gelificación del polímero y es una de las etapas más importantes en el desarrollo de las propiedades de las resinas fenólicas (Alonso, 2002). Esta etapa es compleja y tiene lugar en varios pasos como muestra la Figura 2.11. Inicialmente, los primeros núcleos de partículas que forman el sol (Fig. 2.11 a) empiezan a crecer y a ramificarse simultáneamente por la acción del calor previamente al punto de gelificación (Fig. 2.11 b). Este proceso de crecimiento prosigue hasta que el peso molecular del polímero es suficientemente alto como para producirse la transformación irreversible de líquido viscoso a gel elástico (Fig. 2.11 c) del polímero termoestable en lo que se denomina punto de gelificación. El último paso consiste en el envejecimiento del gel recién formado por la formación de los últimos enlaces de la red tridimensional (Fig. 2.11 d).

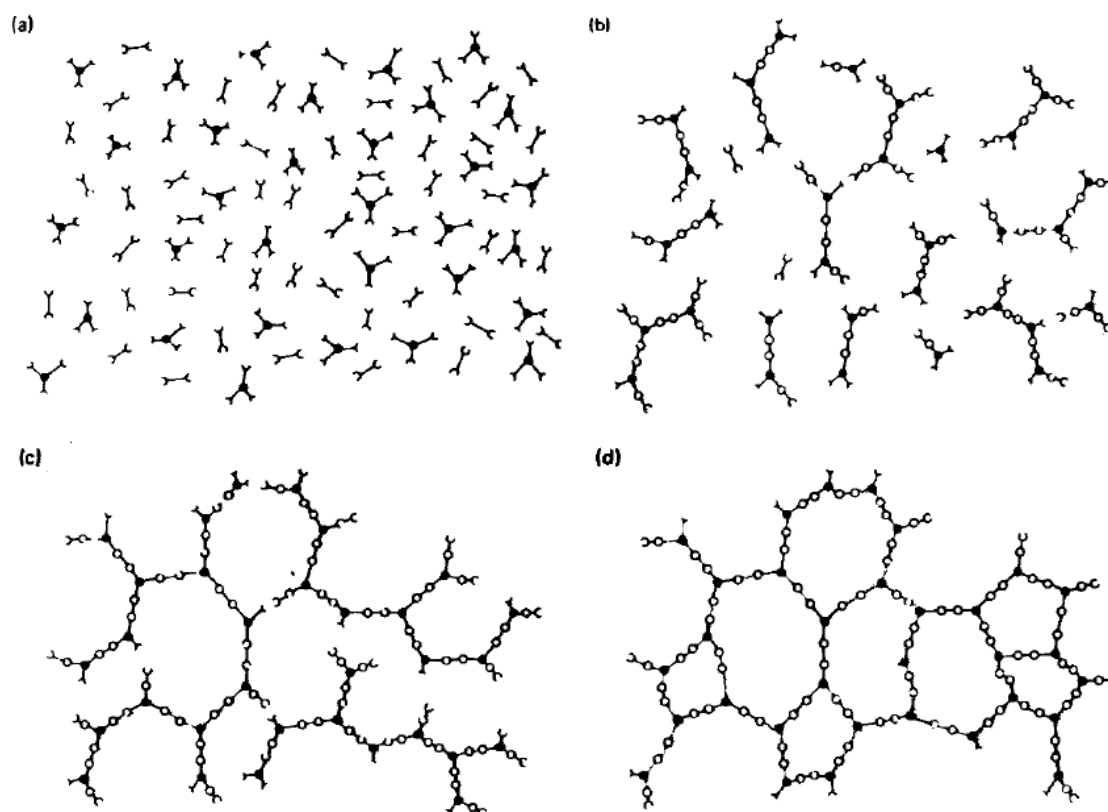


Figura 2.11 Representación de las distintas etapas en el proceso de curado (Alonso, 2002).

Una vez que se ha obtenido el gel mojado formado por un polímero tridimensional, es necesario eliminar el disolvente por medio del secado. Los factores asociados con el secado del gel son de gran importancia ya que el tipo de secado va a definir las propiedades del gel permitiendo mantener la estructura original del gel o por el contrario provocando una contracción de la estructura. Las variables de mayor importancia en este proceso son el disolvente utilizado para reemplazar al disolvente de los poros y las condiciones de secado: secado subcrítico, secado supercrítico o liofilización. La figura 2.12 ilustra, en el diagrama de fases del agua, los distintos caminos para eliminar el disolvente.

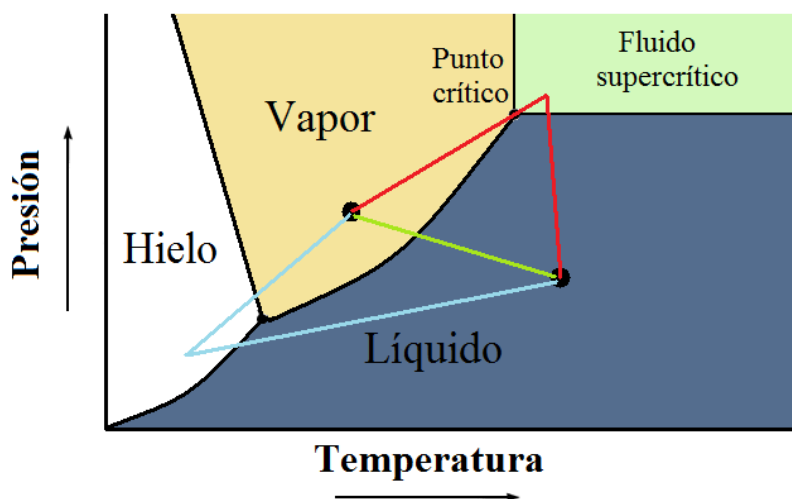


Figura 2.12 Esquema de los diferentes tipos del secado del gel: xerogel (verde), aerogel (rojo) y criogel (azul).

El proceso de secado es uno de los pasos más importantes en la producción de geles debido al importante efecto que tiene sobre las propiedades finales de los geles. Cuando el gel se seca por simple evaporación (xerogel), debido a las fuerzas capilares líquido-vapor que existen en la interfase se produce el colapso y agrietamiento de la estructura pudiendo dar lugar a un material no poroso. Por ello, se han desarrollado diferentes métodos para eliminar la interfase líquido vapor y reducir las fuerzas capilares. El objetivo de estos métodos es producir geles orgánicos secos evitando o reduciendo la pérdida de porosidad durante el secado. Los métodos tradicionalmente usados para evitar la pérdida de porosidad son el secado supercrítico y la liofilización. El primero de ellos es el más utilizado tradicionalmente para la producción de aerogeles (Pekala et al., 1995), y es el método que mejor conserva las propiedades porosas y texturales del material creadas durante la síntesis del gel. La producción de aerogeles orgánicos conlleva un intercambio de disolvente en el que el agua, ocluida en los poros, se sustituye por otro disolvente orgánico como acetona, metanol, isopropanol o amilacetato (Al-Muhtaseb et al., 2003) y este a su vez se sustituye posteriormente por CO_2 para finalmente extraerlo en condiciones supercríticas (Carrot et al., 2007). La razón de utilizar un disolvente antes de introducir el dióxido de carbono líquido es que la solubilidad que tiene es muy baja en agua y no es posible intercambiarlo directamente. El propósito del intercambio por dióxido de carbono es que se necesita una menor temperatura para convertir el disolvente en un fluido supercrítico y se consigue reducir las variaciones de la tensión superficial debido a la evaporación del disolvente. El mayor problema de este secado es la necesidad de introducir un disolvente orgánico en un paso adicional, por ello, se han desarrollado métodos en los que se elimina el disolvente directamente en condiciones supercríticas (Liang et al., 2000). Aunque este segundo procedimiento evita un paso adicional, requiere condiciones más drásticas de presión y temperatura que las que el dióxido de carbono necesita y además se favorece en mayor medida el colapso de la estructura. A pesar de que el secado supercrítico es la mejor forma para minimizar el colapso de los mesoporos

y los macroporos en el proceso de secado, tiene la gran desventaja de que es muy difícil llevarlo a cabo de a escala industrial porque los costes que supondrían la producción de aerogeles para aplicaciones comerciales serían demasiado altos para ser económicamente viables. Esta es la razón por la que se han empleado preferentemente otros métodos más económicos y sencillos para llevar a cabo la obtención de geles como es la liofilización.

La liofilización es otra forma de evitar la tensión superficial asociada a las interfases liquido-vapor en el secado, este método da lugar a los denominados criogeles. Consiste básicamente en congelar el agua del gel directamente colocando el gel mojado en un baño de nitrógeno para después eliminar el disolvente a bajas presiones por sublimación. El mayor inconveniente es la formación de cristales de agua que pueden deformar la estructura del gel. Esta es la razón de que en ocasiones el agua se sustituya por otro disolvente (Mukai et al., 2005). A pesar de que los costes asociados con la liofilización son menores que en el secado supercrítico sigue siendo un proceso significativamente más caro que el secado subcrítico (Yamamoto et al., 2001). Además, en muchos casos el parcial colapso de la estructura, provocado por el uso de agua como disolvente, no supone un cambio significativo en la textura porosa del material para un determinado tipo de aplicaciones en las que se busca una estructura micro-mesoporosa.

Los xerogeles se obtienen cuando las muestras no han sufrido ningún tipo de pretratamiento o intercambio de disolvente previamente al secado. Para ello los geles mojados se llevan a una temperatura de 80-100°C entre dos y cinco días. La estructura del polímero no puede soportar los cambios de la presión capilar que se genera al secar y la estructura de poros se colapsa parcialmente encogiéndose el material durante el proceso. Existen alternativas para mejorar o abaratar el proceso utilizando condiciones distintas de evaporación. Por ejemplo, utilizando microondas se consigue reducir el tiempo necesario para secar el gel (Tonanón et al., 2006), no se necesita calentar un horno y además se consigue un producto de calidad uniforme ya que calienta toda la muestra de forma homogénea. También se puede hacer un intercambio de disolventes, que básicamente consiste en intercambiar el agua con acetona a 50°C durante 3 días, en un intento por minimizar el colapso de los poros sin encarecer el proceso en exceso. Si las condiciones de secado subcrítico son adecuadamente seleccionadas se pueden obtener materiales micro-mesoporoso o micro-macroporoso de textura controlada que, como veremos en nuestra investigación, son reproducibles.

2.2.2. Aplicaciones de los xerogeles de resina

Los xerogeles de resina son materiales de interés para diferentes aplicaciones debido a sus propiedades mecánicas, térmicas y texturales. Además cuentan con la ventaja de que son menos quebradizos que los materiales de sílice, convirtiéndolos en potenciales sustitutos de los aerogeles de sílice (Lu et al., 1992).

Además de su uso como adhesivos (Riedl et al., 1990), estas resinas se emplean también como recubrimientos aislantes en la construcción, impregnación de fibras para la fabricación de aislantes térmicos y acústicos, espumas plásticas de baja inflamabilidad y en la producción de materiales abrasivos.

La existencia de poros en estos materiales y los grupos funcionales que poseen también les convierten en buenos soportes para nanopartículas y para el confinamiento y captura de moléculas. En particular, el confinamiento de polímeros utilizando resinas de resorcinol-formaldehído permite el estudio de las diferentes geometrías restringidas que los polímeros pueden adoptar confinados. Al reducir a nanoescala las dimensiones de confinamiento de estos polímeros se puede observar como algunas propiedades como la transición vítrea o la temperatura de fusión se desvían significativamente de las propiedades que posee el polímero libre. Los geles de resorcinol formaldehído son sistemas de confinamiento adecuados para el estudio de los efectos de estructura y efectos dinámicos de polímeros confinados en tres dimensiones (Willner et al., 2010) ya que además de permitir el confinamiento en diferentes poros, la alta afinidad del polímero por la superficie de la resina debida a las interacciones por enlaces de hidrógeno facilita el confinamiento del polímero en el soporte. Desde el punto de vista práctico el uso de este tipo de soportes con polímeros confinados como membranas en baterías de litio, supone una alternativa más segura que los materiales líquidos utilizados en la actualidad (Armand et al., 2008).

Otro campo en el que estos xerogeles de resina porosos tienen aplicaciones, es en la tecnología de separación y captura de CO₂ para reducir la concentración de este gas en la atmósfera. Como la parte más importante del CO₂ se produce en las centrales termoeléctricas (Crowley, 2000), la captura in situ de este gas reduciría considerablemente la emisión a la atmósfera. La captura y el almacenamiento de CO₂ utilizando adsorbentes sólidos basados en interacciones fuertes (quimisorción) o débiles (fisisorción) es una de las técnicas más prometedoras que existen para evitar la emisión de CO₂. Existen una gran variedad de soportes sólidos que se utilizan como adsorbentes para esta tarea como las zeolitas (Walton et al., 2006), adsorbentes basados en metales (Yong et al., 2002), aminas soportadas (Chen et al., 2013), compuestos organometálicos (Millward et al., 2005), etc. Entre todas las posibilidades, los materiales porosos procedentes de resinas de resorcinol-formaldehído (tanto resinas como carbones) combinan el relativo bajo coste de los productos de partida empleados para su obtención junto con la posibilidad de modular la porosidad final. Esto permite controlar las propiedades de absorción (Rodríguez-Reinoso et al., 1992) especialmente en precombustión donde el CO₂ representa una parte importante de la mezcla de gases (Sun et al., 2013). En comparación con otros adsorbentes como las zeolitas. Los xerogeles poseen una mayor regenerabilidad porque al tener un calor de adsorción menor necesitan menos energía en la desorción. Además cuentan con la ventaja de que son capaces de aguantar un mayor número de ciclos de adsorción-desorción lo cual les convierte en uno de los mejores adsorbentes sólidos (Choi et al., 2009). La capacidad de poder controlar la porosidad de estos materiales permite estudiar el efecto de diferentes tamaños de poro en la adsorción de CO₂.

2.3. Xerogeles de carbón

A pesar de que los geles resina de resorcinol formaldehído poseen una estructura en la región de los meso-macroporos bien desarrollada, carecen de una microporosidad relevante. La pirolisis o carbonización de las resinas permite obtener xerogeles de carbón que son un tipo de carbón amorfo con una microporosidad significativa sin apenas modificar la estructura original del gel. La pirolisis consiste fundamentalmente en la ruptura de enlaces químicos utilizando energía térmica, produciendo la descomposición del material orgánico a altas temperaturas y en ausencia de oxígeno, agua u otros reactivos. Los carbones a partir de las resinas de RF se obtienen en un último paso de carbonización, en ella se eliminan las cadenas poliméricas no entrecruzadas y los grupos oxigenados e hidrogenados lábiles que se encuentran en la superficie (Job et al., 2004) dando lugar a un carbón poroso térmicamente estable, nanoestructurado y compuesto principalmente de carbono (Calvo et al., 2011). Al contrario que otras formas de carbono que poseen orden a largo alcance como diamante (3D) el grafito (2D) o moléculas de carbono (fullerenos, nanotubos de carbón), los xerogeles de carbón son un tipo de carbón amorfo sin orden a largo alcance que contienen otros átomos además de carbono. Dentro del carbón amorfo se encuadran también otras formas de carbón como el carbón vítreo, el negro de carbón, o el carbón activado. El carbón amorfo se puede clasificar según sea grafitizable o no grafitizable. La principal diferencia entre ambos es que los carbones grafitizables, además de la tendencia que tienen a grafitizarse por encima de 1700°C, tienen un contenido de hidrógeno que les convierte en materiales blandos y poco porosos. Justamente al contrario que los no grafitizables que son carbones duros de baja densidad, debido a su estructura porosa, con un menor contenido de hidrógeno y mayor contenido de oxígeno. La figura 2.13 muestra algunas de las estructuras de carbón más comunes.

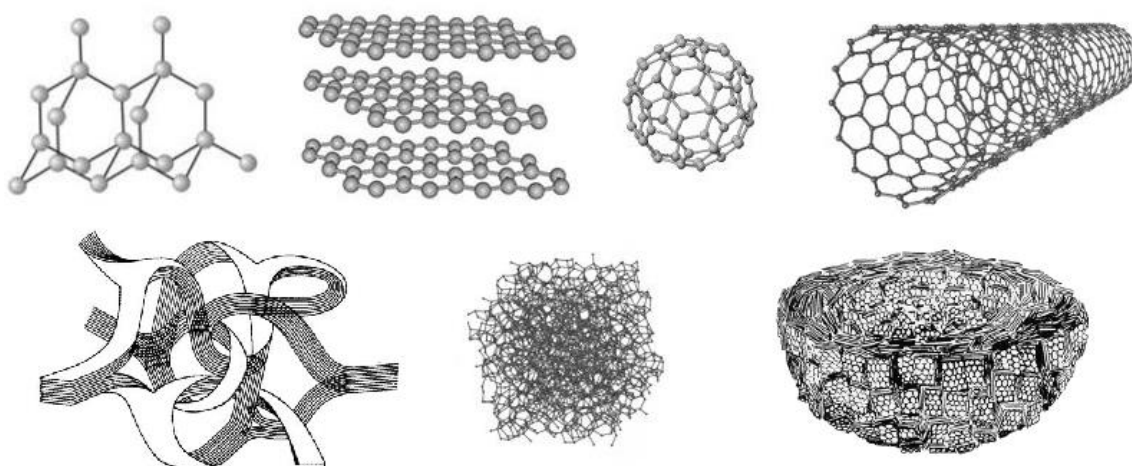


Figura 2.13 Estructuras de algunas formas del carbono a) diamante, a) grafito, c) fullereno (C60), d) nanotubo de carbono, e) carbón vítreo, f) carbón amorfo y g) negro de carbón (Candelaria et al., 2012).

A pesar de que en todos los casos las formas de carbón de la figura 2.13 se componen mayoritariamente por carbono, el rango de propiedades y aplicaciones es muy amplio y heterogéneo.

Dentro de los carbones amorfos, se distinguen dos grandes grupos de precursores para su obtención: el primero es el derivado de carbón natural y por otro lado el carbón obtenido por síntesis química. El uso de precursores naturales para la obtención de carbón supone una gran ventaja en el aspecto económico por tratarse de una vía económica donde la materia prima que se utiliza proviene habitualmente de fuentes muy baratas, como el carbón, la madera o residuos que se producen en la agricultura. Dentro de los carbones de naturales, éstos se clasifican según sean de origen vegetal o fósil. Entre los carbones vegetales algunos precursores típicamente utilizados son los bambús (Huang et al. 2011), semillas como el arroz (Zhang et al., 2004), el maíz (Hilton et al., 2012), o el sorgo (Diao, 2002). En cuanto al carbón mineral, las antracitas son las más empleadas por su alto contenido de carbono (Lozano-Castelló et al., 2001), teniendo la ventaja de tener mayor estabilidad mecánica que los precursores lignocelulósicos. (Ahmadpouret et al., 1996). Aunque los carbones de origen natural en sí mismos no suelen tener porosidades muy altas, por medio de la activación de estos residuos se llegan a obtener materiales de alta porosidad con áreas BET por encima de $3000\text{m}^2\text{ g}^{-1}$.

Además de los carbonos altamente porosos derivados de precursores carbonaceos naturales existe un segundo grupo producido a través de la síntesis química. Las rutas para la producción de carbón químico más conocidas son el proceso sol-gel, el empleo de moldes o descomposición de carburos; pudiendo dar lugar a carbón amorfo, nanotubos de carbono o grafeno entre otros. La gran ventaja de los carbones químicos frente a los carbones de origen natural es la capacidad de controlar la porosidad del material final. Mientras que en los carbones sintéticos se parte de monómeros y se puede modular la nanoestructura con el control de las condiciones de síntesis (Al- Muhtaseb et al., 2003), con carbones de origen natural la matriz de partida tiene una textura definida y la activación solo permite modificar la microporosidad.

Una de las principales fuentes inorgánicas de carbón sintético está basadas en enlaces de carbón-metal de transición, pudiendo tratarse de carburos metálicos que producen los conocidos CDC (carburos de carbono derivados), complejos organometálicos o ftalocianinas de metales de transición. Las propiedades texturales del carbón final van a depender de las diferencias estructurales y la estructura cristalina de estos compuestos. Además de los CDC, los carbones derivados del grafito, como los grafenos o los nanotubos de carbono, han atraído considerablemente la atención entre los carbones sintéticos, en parte por sus excelentes propiedades físicas. Pero sin duda los xerogeles de carbón de resorcinol-formaldehído, obtenidos fundamentalmente por la carbonización de xerogeles de resina, son uno de los mejores candidatos para la producción de carbones sintéticos procedentes de precursores orgánicos. Esta preferencia radica en que presentan grandes ventajas comparado con otros carbones sintéticos como son los grafenos o los nanotubos de carbono. Por ejemplo, la obtención y manufacturación de los grafenos es bastante cara por lo que su producción a gran

escala no es económicamente viable, mientras los nanotubos de carbón poseen áreas superficiales que habitualmente apenas llegan a los $400\text{m}^2\text{ g}^{-1}$ (Niu et al., 2007).

2.3.1. Preparación y síntesis de xerogeles de carbón

El uso tan extendido de este tipo de carbones reside en las propiedades únicas y modulables que estos materiales poseen, tales como una alta superficie específica que cubre rangos de 300 a $800\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, alto volumen de poro, alta pureza y la posibilidad de sintetizarlos en diferentes formas como polvo, monolitos, microesferas o películas finas (Mahata et al., 2008). La pirolisis transforma una resina aislante en un material de carbón conductor con propiedades mecánicas muy interesantes para aplicaciones electroquímicas (Najeh et al., 2009) ya que en estas aplicaciones son necesarios materiales resistentes que sean capaces de transportar la carga eléctrica a la superficie de un electrodo. La transformación de un material aislante a uno conductor es debida a la pérdida de heteroátomos durante la carbonización (Job et al., 2004), concretamente la pérdida de hidrógeno da lugar a nanocapas bidimensionales que dotan al material de mayor conductividad (Giuntini et al., 1978).

La pirolisis se lleva a cabo normalmente a alta temperatura (entre 600 y 1000°C) y en atmósfera inerte de N_2 , He o Ar (Al-Muhtaseb et al., 2003). Algunos parámetros de la carbonización, tales como la temperatura, tiempo de carbonización o el flujo del gas utilizado, tienen un notable impacto sobre las características finales de los carbones (Lin et al., 2000). Entre los autores que han estudiado la influencia de la temperatura en el proceso de carbonización, algunos defienden que al aumentar la temperatura se produce menor microporosidad (Lin et al., 2000) observando que a 600°C se obtienen mayores volúmenes de microporo que a 1200°C . Sin embargo, otros autores (Kang et al., 2009) trabajan en atmósfera de nitrógeno y amoníaco, para dopar al carbono con grupos nitrogenados, mejorando el desarrollo de la microporosidad a mayores temperaturas. Posiblemente la razón de estas divergencias pueda deberse a la naturaleza del gas empleado en la carbonización para desplazar al oxígeno. La mayor parte de los trabajos encontrados en la literatura relacionados con la producción de xerogeles utilizan atmósferas de N_2 o Ar durante la carbonización (Job et al., 2004; Lin et al., 2000; Calvo et al., 2011), obteniendo materiales con superficies específicas entre 600 y $700\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$. Se ha demostrado que la pirolisis de xerogeles en presencia de otros gases tales como amoníaco produce carbones con superficies específicas por encima de $1000\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ y aumenta el contenido de nitrógeno de un 1% a un 6% (Kang et al., 2009).

Tras obtener estos carbones se han llevado a cabo otros tratamientos que consiguen modificar la estructura química o las propiedades texturales, entre los que destaca la activación. Como se introdujo anteriormente, la activación se basa en la reacción del carbón con un agente activante con el propósito de generar una porosidad adicional en el carbón y hacer mayores los poros ya existentes. Estos procesos se pueden realizar anteriormente (Wen et al., 2009) o posteriormente a la carbonización (Saliger et al., 1998) y su principal objetivo es el de aumentar el área y el volumen de poro que se ha creado durante la síntesis, de forma que se pasa de materiales de 500 - $700\text{m}^2\text{ g}^{-1}$ a materiales con un área por encima de los $2000\text{m}^2\text{ g}^{-1}$. Otros tratamientos

llevados a cabo sobre este tipo de carbones para modificar la naturaleza del carbón han sido por procesos de dopaje u oxidación en la que se modifican los grupos funcionales presentes en la superficie. La utilización de un agente oxidante permite la incorporación de grupos oxígeno (Mahata et al., 2008). Aún con todas las metodologías desarrolladas para mejorar las propiedades texturales y químicas del material, el proceso más extendido es la activación. Los procesos de activación tienen dos propósitos, el objetivo principal es el de aumentar la superficie específica y el volumen de poros creado durante la síntesis de manera que se consigue un mayor número de poros y, en general, de mayor tamaño. Otro efecto de la activación es la introducción de diferentes grupos oxigenados (ácidos carboxílicos, anhídridos, lactonas, quinonas, fenoles, etc) en la superficie del carbono. Según el tipo se puede hablar de activación química, donde se utilizan agentes activantes en fase líquida como el KOH, el ZnCl_2 HNO_3 , H_2O_2 (Zubizarreta et al., 2008) o física, que se lleva a cabo utilizando gases oxidantes (CO_2 , aire, ozono, oxígeno, vapor de agua) (Otake et al., 2000). La activación química presenta desventajas con respecto a la activación física derivadas del uso de agentes corrosivos. Por un lado los agentes activantes son más caros que los gases empleados para la activación física y además, es necesario un tratamiento posterior de lavado que en ocasiones no es capaz de eliminar totalmente agente activante que ha quedado de forma residual. A pesar de ello, la activación química tiene la ventaja de que requiere menores temperaturas de trabajo consiguiendo a la vez un mayor desarrollo de la porosidad (Lozano-Castelló et al., 2002).

El proceso de activación química tiene lugar en dos etapas. La primera consiste en la mezcla del carbón con el agente activante por mezcla física en un mortero o por impregnación con una disolución del agente activante. Por medio de la activación física tan solo se pueden utilizar sales de hidróxidos como KOH (Zubizarreta et al., 2008) o NaOH (Contreras et al., 2010) mientras que por impregnación además se pueden utilizar ácidos como HNO_3 (Silva et al., 2009,) o H_3PO_4 (Conceicao et al., 2009). A pesar de que llevar a cabo la activación empleando KOH puede resultar más caro, existen algunas ventajas comparado con otros agentes activantes como son la baja temperatura de activación, el tiempo de activación, y el alto desarrollo de porosidad alcanzado (Lozano et al., 2002). Finalmente la mezcla se somete a un tratamiento térmico entre 300 y 900°C en atmósfera inerte para finalmente eliminar los restos de agente activante por lavado con agua hasta pH neutro. La activación física se lleva a cabo a temperaturas de 800°C a 1100°C en un horno tubular que previamente ha sido purgado utilizando nitrógeno. Tras conseguir una atmósfera inerte se introduce un gas (CO_2 , vapor de agua) que actúa como agente activante. A pesar de que en ambos tipos de activación el principal efecto es la creación de microporosidad sin modificar la estructura mesoporosa inicial, existen diferencias texturales entre los carbones obtenidos por diferentes vías. Mientras la activación química produce nuevos microporos con un tamaño más homogéneo, la activación física ensancha la distribución de tamaño de poro al hacer ampliar los microporos que ya existen. (Contreras et al., 2010).

2.3.2. Propiedades de los xerogeles de carbón

La principal ventaja de los xerogeles de carbón es la posibilidad de diseñar su estructura porosa, seleccionando las condiciones adecuadas de síntesis, para cumplir los requisitos que algunas aplicaciones exigen. Mientras que hay muchos trabajos que estudian el efecto de las diferentes variables para modular las propiedades texturales (superficie específica, volumen y distribución de poros) (Elkhate et al., 2011), muy pocos le dedican esfuerzos a describir sus propiedades mecánicas y químicas.

Probablemente la razón sea que sus propiedades texturales son las que hacen a estos materiales únicos para un número considerable de aplicaciones. Entre sus propiedades texturales destacan la alta porosidad (entre un 45 y un 80 % del material), altas áreas superficiales (entre 400 y 1000 m² g⁻¹) en función de la atmósfera empleada (Zubizarreta et al., 2008), grandes volúmenes de poro de hasta 3 cm³ g⁻¹ en aerogeles (Tamon et al., 1997) y tamaño de poro controlable, pudiendo ser microporosos (Mahata et al., 2008), meso/microporoso o macromesoporosos (Job et al., 2004).

A diferencia de las propiedades porosas, que pueden ser moduladas controlando las condiciones de síntesis, la naturaleza del carbón no suele estar afectada por el protocolo de síntesis seguido en la reacción sol-gel, lo cual significa que la composición de estos tipos de carbones es muy similar. Por lo general los xerogeles de carbón están compuestos entre un 90% y un 96% de carbono siendo el resto oxígeno e hidrógeno ya que las moléculas de los monómeros que forman al polímero solo contienen éstos átomos (Calvo et al., 2011). Modificando los monómeros iniciales utilizados en la reacción, por procesos de activación química, oxidación o dopaje se puede modificar el contenido de carbono (Zubizarreta et al., 2008). Es posible también variar la composición química del carbón aumentando el contenido de oxígeno entre un 6 y un 8% por radiación microondas en el secado ya que ésta consigue que se produzcan otras reacciones secundarias que favorecen el entrecruzamiento y estabilizan algunos grupos oxigenados (Caddick, 1995). Los procesos de activación no solo aumentan considerablemente la microporosidad del material, además consiguen aumentar el porcentaje de oxígeno presente en el carbón. Aunque es conocido que cuanto mayor sea la temperatura y tiempo de activación, mayor cantidad de grupos oxígeno se crean, la determinación de la naturaleza de esos grupos oxigenados no está aún muy clara (Contreras et al., 2010).

Los carbones procedentes de xerogeles orgánicos forman una red tridimensional de nanopartículas parcialmente fusionadas que están interconectadas. Como se indicó previamente el diámetro de los agregados de partículas que forman las resinas depende de las condiciones de síntesis (Zubizarreta et al., 2008) de forma que cuanto mayor es el pH menor es el tamaño de las partículas y más compactas son las estructuras que se obtienen. De esta forma las estructuras obtenidas a pHs menores de 6 son abiertas mientras que a pHs superiores a 7 se obtienen estructuras con alto nivel de compactación e uniformes (Zubizarreta et al., 2008). Como los agregados de partículas de carbón mantienen la textura de la resina original, el xerogel de carbón final muestra mejores propiedades mecánicas a medida que el pH inicial es mayor porque a pHs bajos los monolitos se fracturan más fácilmente debido a su mayor fragilidad.

Otra de las propiedades que le proporciona a estos materiales un gran valor añadido es la relativamente baja resistencia eléctrica que presentan. Dentro de los

materiales compuestos de carbono existen algunas formas alotrópicas cuyas propiedades físicas, como es el caso de la conductividad, pueden ser muy diferentes en función de la forma alotrópica que se trate. Mientras que por un lado encontramos al diamante que es un sólido blanco aislante, por otro lado tenemos al grafito que es negro, opaco y posee una conductividad entre 20 y 30 S cm⁻¹. Los xerogeles de carbón son un tipo de carbón amorfo similar al grafito en cuanto a sus propiedades, a pesar de que no presenta orden a largo alcance. Por ello, la conductividad es algo más baja (entre 12 y 20 S cm⁻¹) (Pierson, 1993). Para este tipo de carbones se ha medido la conductividad eléctrica observando que es del mismo orden que la que tiene el grafito, obteniendo valores entre 1 y 20 S cm⁻¹ en aerogeles (Li et al., 1993) y de 2 a 15 S cm⁻¹ para xerogeles de carbón (Job et al., 2004). Siendo en ambos casos la conductividad mayor cuanto mayor es la densidad del carbón.

2.3.1. Aplicaciones de los xerogeles de carbón

La combinación de las diferentes propiedades de estos xerogeles de carbón ha convertido a estos materiales en perfectos candidatos para un número muy importante de aplicaciones como electrodos en supercondensadores (Wang et al., 2012), baterías de litio (Lee et al., 2005) pilas de combustible (Zubizarreta et al., 2010), sistemas de desalinización (AlMarzooqi et al., 2014), soportes para catálisis y electrocatálisis (Moreno-Castilla et al., 2005), materiales de adsorción rápida (Adebajo et al., 2003) e incluso como músculos artificiales (Aliev et al., 2009).

Los materiales porosos de carbono han jugado un rol muy significativo en el desarrollo de tecnología de energías limpias y sostenibles tras la aparición de un número considerable de trabajos que utilizan carbón como materiales de electrodo en condensadores eléctricos por su alta porosidad y su buena conductividad eléctrica (Candelaria et al., 2012). De acuerdo con el mecanismo de almacenamiento de carga se distinguen dos tipos de condensadores eléctricos. El primero son los condensadores electroquímicos de doble capa, también conocidos como supercondensadores, donde el mecanismo que gobierna el proceso de almacenamiento de carga es la formación de la doble capa eléctrica en la interfase electrodo-electrolito (Kötz et al., 2000) siendo la capacidad proporcional al área superficial del electrodo. Por otro lado están los conocidos como pseudocondensadores o condensadores redox que se basan en electrodos formados por un óxido de un metal de transición o polímeros conductores que almacenan energía por reacciones redox. Teniendo en cuenta que la capacidad de un condensador depende de la superficie del electrodo y del grosor de la doble capa, se necesitan materiales de alta superficie específica donde exista además una separación de carga, en la superficie del electrodo, lo más pequeña posible. La mayor diferencia entre los supercondensadores y los condensadores tradicionales es que en los primeros se adsorben y desorben iones cargados de un electrolito formando una doble capa en la superficie de un electrodo poroso mientras que en los segundos se utiliza un material dieléctrico para separar la carga. La ventaja de los supercondensadores es que la distancia de separación de cargas es del orden de los nanómetros, como consecuencia de la disociación de iones de la sal que actúa como electrolito. Los valores típicos de

capacidad por unidad de área en supercondensadores se encuentran entre 10 y 20 $\mu\text{F cm}^{-2}$. Esto significa que para este tipo de carbones que poseen una alta superficie específica se obtienen capacidades específicas mayores de 100 F g^{-1} (Kötz et al., 2000), lo que se traduce en una densidad de energía de 5 Wh kg^{-1} y una densidad de potencia de 10 kW kg^{-1} (Simon et al., 2008). Entre los diferentes tipos de carbones porosos utilizados para este fin como los nanotubos de carbono (Obreja et al., 2008), o los carbones activados procedentes de fuentes naturales (Inagaki et al., 2010), los carbones obtenidos por procesos sol-gel han demostrado ser uno de los mejores candidatos. Esto se debe no solo por sus buenas propiedades a nivel poroso como su alta área superficial, estructura porosa controlable, sino también por poseer buena conductividad, alta capacidad de almacenamiento de energía y un gran ciclo de vida útil (Calvo et al., 2010). Según algunos estudios realizados para este tipo de carbones en electrolitos acuosos, parece claro que la contribución mayoritaria a la capacidad es debida a los microporos mientras que los mesoporos actúan como canales de transporte para una rápida difusión del electrolito (Frackowiak et al., 2001). Como ya se mencionó, durante la síntesis de los xerogeles de carbón, se puede modular la porosidad tan solo controlando los parámetros de síntesis permitiendo crear un balance adecuado entre la microporosidad y la mesoporosidad que consigue optimizar las propiedades de los supercondensadores. La capacidad de los xerogeles de carbón medidos utilizando electrolitos acuosos se encuentra entre 150 y 190 F g^{-1} (Zhang et al., 2007) para carbones con áreas entre 700 y 800 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, siendo algo más bajos (en torno a 120 F g^{-1}) cuando el área se encuentra en torno a 600 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ (Calvo et al., 2011). Un método anteriormente citado para aumentar la superficie de estos carbones es la activación, con ella se han obtenido valores mayores de capacidad llegando hasta 284 F g^{-1} (Zhu et al., 2007), un valor que es comparable al de otros materiales de carbón comúnmente usados como supercondensadores (Shi, 1996). El almacenamiento de energía por doble capa no es el único mecanismo mediante el cual se puede almacenar carga. Las reacciones faradaicas entre el electrodo y el electrolito que suceden en la superficie, son otro mecanismo por el que se puede almacenar energía mejorando la capacidad del supercondensador. Existen algunos métodos para introducir pseudocapacidad en los materiales de carbón. Por un lado se puede funcionalizar la superficie dopando el carbón con grupos que contienen heteroátomos como oxígeno (quinonas) (Frackowiak, 2007) nitrógeno y boro (Sepehri et al., 2009). Otra forma de mejorar la capacidad de los carbones por pseudocapacidad consiste en la introducción de polímeros conductores y óxidos metálicos en la estructura porosa. Aunque los polímeros conductores como la polianilina o el polipirrol alcanzan altos valores de capacidad, tienen la limitación de que no son estables cuando se someten a múltiples ciclos de carga y descarga (Jurewicz et al., 2001). En cuanto a los óxidos metálicos, el óxido de rutenio es uno de los más estudiados ya que soporta grandes ventanas de voltaje y tiene una alta capacidad específica. El principal inconveniente es que es demasiado caro para hacer viable su uso en condensadores, por ello se está trabajando con otros óxidos metálicos más baratos como el MnO_2 (Lee, et al., 2011).

En los últimos años, el uso de materiales de carbón nanoestructurados derivados de resorcinol formaldehído como ánodos en baterías de ión litio (Lee et al., 2005) y

baterías de litio-aire (Mirzaeian, et al., 2010) es probablemente una de las aplicaciones más interesantes. El éxito de estos materiales en este campo se debe a la capacidad que existe de obtener materiales relativamente baratos de estructura porosa controlada bien desarrollada, alta área superficial, grandes volúmenes de mesoporo y buena conductividad eléctrica. El empleo de estos materiales en baterías de ión litio es probablemente una de las aplicaciones más atrayentes siendo capaces de almacenar hasta 800 mA h g^{-1} , un valor que supera al valor teórico del grafeno (372 mA h g^{-1}) (Lu et al., 2006). En el caso de las baterías litio-aire se han probado estos materiales utilizando hexafluorofosfato de litio (LiPF_6) en carbonato de propileno como electrolito observando que la combinación de varios efectos texturales (volumen de poro, tamaño de poro, área superficial) condiciona la capacidad de almacenamiento y el voltaje de descarga (Mirzaeian et al., 2010). También se han empleado como electrolitos para baterías de litio-aire, líquidos iónicos basados en sales de amonio cuaternario. Su mayor estabilidad térmica, baja inflamabilidad y su reducida presión de vapor les han convertido en potenciales candidatos para aplicaciones en atmósfera abierta (Arbizzani et al., 2011). El principal problema de estos electrolitos es que su alta viscosidad implica una pobre difusión de oxígeno, por ello es importante utilizar como electrodo un material de porosidad jerarquizada que facilite el transporte.

CAPÍTULO III

RESINAS Y CARBONES DE RESORCINOL FORMALDEHÍDO: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

En este capítulo se explica el proceso de preparación de xerogeles de carbón empleando diferentes vías de síntesis y haciendo énfasis en los parámetros que influyen en la porosidad final del material. Posteriormente se da una descripción general de las técnicas de caracterización empleadas indicando la información morfológica, estructural y textural que nos proporciona cada una de ellas. Finalmente, se presentan los resultados experimentales obtenidos como resultado de la caracterización de los xerogeles de carbón con el fin de comparar las texturas porosas de los xerogeles obtenidos por los diferentes métodos de síntesis y evaluar que metodología es más adecuada para la obtención de textura porosa determinada para potenciales aplicaciones.

3.1. Preparación: Ruta de Pekala y variantes exploradas

En este apartado se explica el proceso de obtención de materiales de carbón mediante diferentes rutas empleando resorcinol y formaldehído como materiales de partida. En la primera sección de este apartado se define la síntesis de resinas orgánicas y xerogeles de carbón basados en la reacción de policondensación de resorcinol y formaldehído. A continuación, se definen los procesos de activación llevados a cabo con la intención de hacer un estudio de la influencia del agente activante sobre la estructura porosa y composición química del material. Finalmente, se describe la síntesis de geles de resorcinol-formaldehído en presencia de moldes poliméricos de poliestireno.

3.1.1. Síntesis de xerogeles de resina y de carbón de RF

La preparación de materiales de carbono de origen químico contenidos en este trabajo se llevó a cabo en dos pasos. En primer lugar se obtuvieron por síntesis química resinas de carbono de mesoporosidad controlada por policondensación de resorcinol y formaldehído; posteriormente se llevó a cabo la carbonización de las resinas para la obtención del carbón (fig. 3.1). El protocolo de síntesis se describe a continuación.

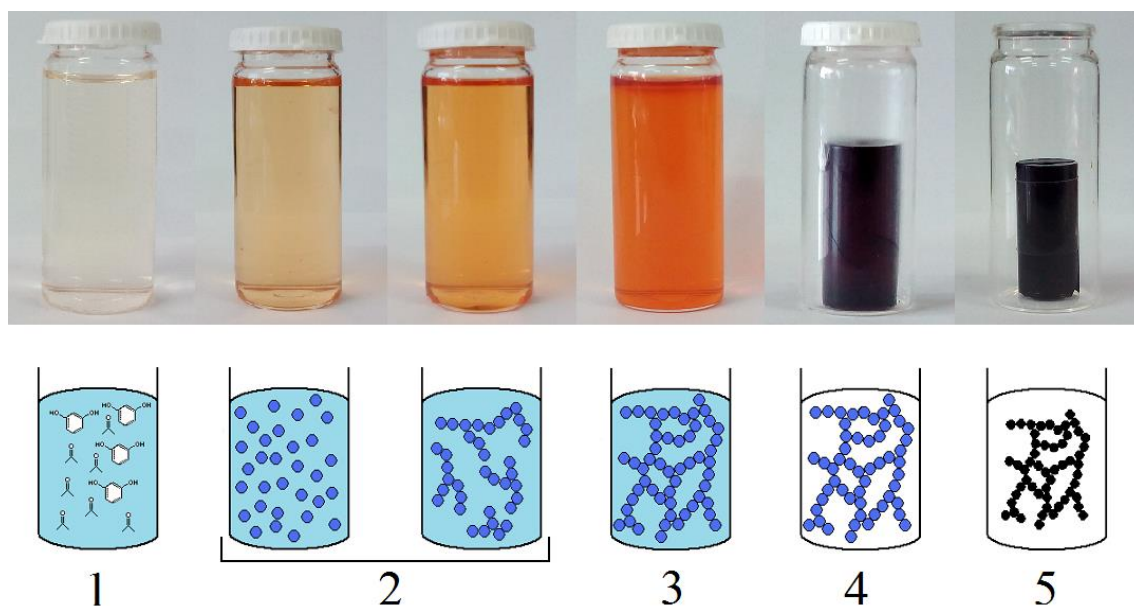


Figura 3.1 Etapas del proceso de obtención de los xerogeles de carbón: 1) disolución inicial, 2) formación y crecimiento de partículas, 3) hidrogel, 4) xerogel de resina y 5) xerogel de carbón (Yamamoto, et al., 2002).

Los xerogeles de carbón formados por nanopartículas de carbón parcialmente fusionadas así como sus precursores de resina orgánica se obtuvieron de acuerdo con el procedimiento experimental descubierto por Pekala (Pekala, 1989) con algunas modificaciones. Para ello se disolvió resorcinol (R) en agua desionizada (W) manteniendo una relación molar de 0.04 y después se añadió hidróxido sódico como

catalizador (C) en una relación molar con respecto al resorcinol (R/C), variable entre 150 y 1500, la mezcla fue agitada durante diez minutos hasta asegurarse de la completa disolución del resorcinol. Transcurrido este tiempo, se añadió una disolución de formaldehído (F) en agua al 37% manteniendo una relación molar R/F de 0.5, la mezcla se dejó agitar durante diez minutos; la disolución resultante se dispuso en un recipiente sellado, para evitar la pérdida de formaldehído, introduciéndose en un horno a 84°C. En función del tiempo de reacción, las muestras fueron cambiando de color progresivamente desde un color amarillo pálido, que era el que tenían antes de introducirlas al horno, a un color naranja para finalmente presentar un color rojo intenso justo antes de gelificar (fig. 3.1a) (Job et al, 2005). Aunque el proceso de gelificación se produce entre la primera y segunda hora, en función del pH de cada muestra, es necesario dejar envejecer a los geles durante 72 horas para que ganen consistencia mecánica suficiente y de esta forma puedan ser manipulados (Pekala, 1989). Tras tres días en el horno se abren los recipientes sellados, obteniéndose geles que presentan una gama de colores que varían, a medida que se emplea una mayor concentración de NaOH, desde el amarillo pálido o marrón claro hasta el rojo oscuro o negro (fig. 3.2). El secado subcrítico se lleva a cabo a 80°C a presión atmosférica durante dos días para asegurarse de que se ha eliminado el disolvente contenido en los poros.

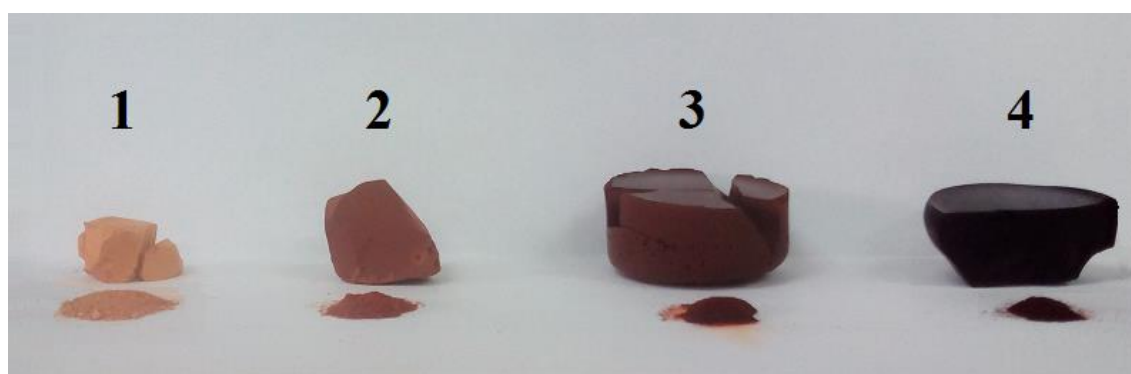


Figura 3.2 Evolución del color de las resinas en función de R/C: 1) 750, 2) 600, 3) 330 y 4) 215. Monolitos y polvo.

Después de obtener los geles secos se llevó a cabo el segundo paso de la síntesis de los xerogeles de carbón donde se procedió a la carbonización de las resinas orgánicas. Esta carbonización se llevó a cabo en un horno tubular horizontal (Energon HLT-40-50/12, H1269) con control de temperatura. Para ello se colocó una cantidad de resina conocida dentro de una navetilla cerámica de alúmina de 10 cm de longitud que se deposita a su vez dentro de un tubo de cuarzo. La carbonización se produjo a 900°C utilizando una rampa de calentamiento de 3°C/min, manteniéndolo a esa temperatura durante cuatro horas y utilizando una atmósfera inerte de nitrógeno (fig. 3.3). La función del gas fue eliminar el oxígeno atmosférico para evitar la oxidación total del carbono de la resina a CO o CO₂ y la formación de grupos superficiales oxigenados durante el proceso de carbonización. Finalmente se dejó enfriar hasta alcanzar temperatura ambiente manteniendo el flujo de nitrógeno. Para identificar a los

materiales se designarán con una letra en función de si se trata de resinas (R) o carbones (C) y con un número que designa la relación molar resorcinol/catalizador (R/C) que se empleó en cada caso, por ejemplo; la muestra C 500 corresponde a un xerogel de carbón donde el ratio molar R/C es de 500.

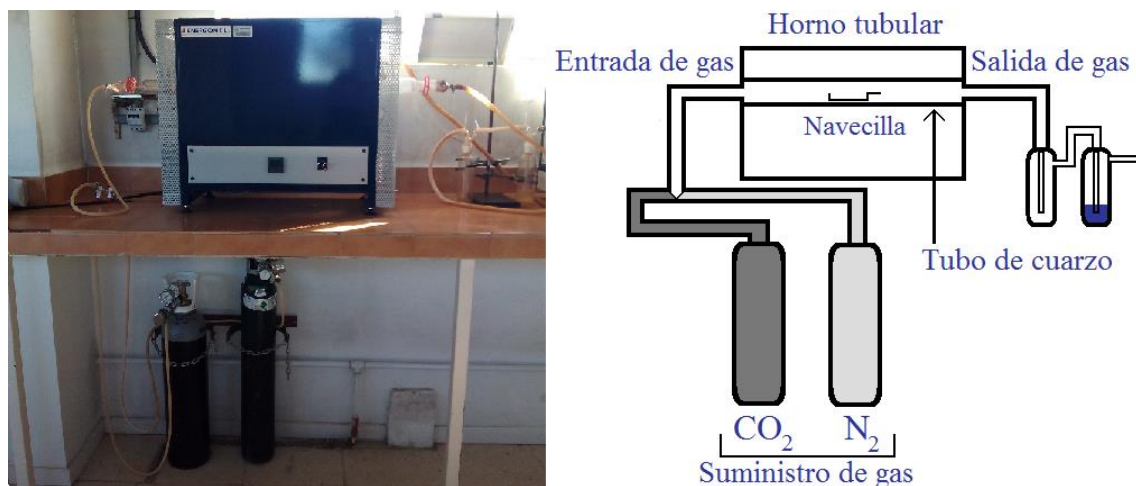


Figura 3.3 Montaje experimental para la carbonización de los xerogeles de resina

3.1.2 Activación química de resinas y carbones con KOH

La activación de los xerogeles de resorcinol-formaldehído obtenidos en el paso anterior se llevó a cabo con la intención de aumentar su porosidad y superficie porosa (Raymundo-Piñero et al., 2006) (Wang, et al., 2012), y evaluar la influencia del agente activante en la propiedades texturales. Este proceso de activación consistió básicamente en la carbonización del material en presencia de KOH empleando dos vías diferentes. El primer método consistió en la activación de los xerogeles de carbón poroso que ya habían sido sometidos a un proceso de carbonización y el segundo consistió en la activación directa de las resinas orgánicas antes de carbonizar.

Para el caso de los xerogeles de carbón el contacto con el agente activante se realizó de dos maneras diferentes. Por un lado, el carbón se impregnó con una disolución de KOH consiguiendo la introducción del KOH dentro de los poros (Raymundo-Piñero et al., 2005), y en el segundo caso el xerogel de carbón se carbonizó en presencia de KOH en forma de polvo.

Para el caso de la activación de los xerogeles de resina, el contacto con el KOH se produjo moliendo conjuntamente la resina y el KOH, produciendo un polvo que posteriormente fue carbonizado (A. Ahmadpour, 1996). A continuación se describen en detalle los protocolos experimentales empleados.

Activación del xerogel de carbón

Una cantidad conocida de un xerogel de carbón obtenido en el paso anterior se carbonizó en presencia de diferentes cantidades de KOH en polvo. La nomenclatura

para esta serie de materiales fue C215OX, donde C215 corresponde al xerogel de carbón del que proceden, la letra O indica que la activación se ha llevado a cabo mezclando el carbón con KOH en polvo y X representa la proporción de masa de gramo de agente activante por gramo de carbón utilizada en la activación. Adicionalmente, se empleó otra vía de obtención de carbones activados donde se infiltraron disoluciones de hidróxido potásico con diferentes concentraciones en los monolitos de carbón como método alternativo de activación, siendo en este caso la nomenclatura de los materiales CYIX donde Y está relacionado con el carbón utilizado como precursor, I indica que la activación se llevo a cabo por impregnación con una disolución de KOH y X representa la concentración de la disolución de empelada KOH en g ml^{-1} de la disolución de KOH infiltrada. Con la finalidad de asegurar la completa impregnación del material con la disolución de KOH, el proceso se realizó en vacío a una presión de 1mbar a temperatura ambiente y durante 30 minutos. La ausencia de burbujas al final de este periodo de tiempo es un indicio de que los poros del material se han impregnado de la disolución. Tras la infiltración, la muestra se seca a 85°C.

La pirolisis se llevó a cabo bajo las mismas condiciones experimentales utilizadas en la carbonización: 900°C durante cuatro horas con una rampa de calentamiento de 3°C/min, en una atmósfera de nitrógeno, con la diferencia de que las activaciones se realizaron empleando un tubo de mullita en lugar de un tubo de cuarzo. Después de dejar enfriar el carbón a temperatura ambiente, es necesario eliminar los restos de KOH que han quedado sin reaccionar; para ello, el producto seco obtenido se lavó con una disolución de HCl durante un día, para evitar que la reacción inicial no fuese muy agresiva se infiltró agua a vacío y posteriormente se adicionó la disolución de HCl 1M. Después de comprobar que el pH de la disolución es ácido se eliminó el exceso de HCl con sucesivos lavados con agua hasta alcanzar pH neutro.

Activación de la resina orgánica

Para el segundo proceso de activación se utilizó como precursor el polvo de resina antes de ser carbonizado, el cual fue mezclado en un mortero de ágata con KOH para que la mezcla fuera lo más homogénea posible. Los carbones activados obtenidos fueron denominados CYKX donde, como en los casos anteriores, Y representa la resina de la que proceden, K indica que la activación se realizó utilizando una resina orgánica como precursor y X depende de la proporción de KOH con respecto a la resina empleada en cada caso. Con el objetivo de facilitar la posterior comparación con la activación de carbones, los índices X de la nomenclatura corresponden a un valor que es el doble de la relación en masa KOH:Resina, ya que la carbonización de una resina supone un pérdida aproximada de un 50% del material para convertirse en carbón. De esta forma un carbón activado como por ejemplo es el C215K1 se ha preparado mezclando un gramo de resina R215 con 0.5g de KOH. El proceso de carbonización empleado para la mezcla KOH:Resina es el descrito en el apartado 3.1.2.1., al igual que el proceso de lavado posterior al proceso de activación. La ventaja de este método de activación, con respecto a la activación de los xerogeles de carbón, es que se consigue obtener el carbón activado en una sola carbonización.

3.1.3. Síntesis de xerogeles de carbón utilizando moldes de polímero

Para la síntesis de carbones con moldes poliméricos se sintetizó la resina de resorcinol formaldehído en presencia de una disolución de nanopartículas poliméricas, empleando las mismas relaciones molares $R/F = 0.5$ y $R/W = 0.04$ que en el caso de los carbones de RF. Estos moldes poliméricos eran esferas de látex con un diámetro en torno a 110 nm (fig. 3.4) cuya superficie estaba modificada con grupos de ácido metacrílico con una concentración en peso del 5.9% (Redondo et al., 2009).

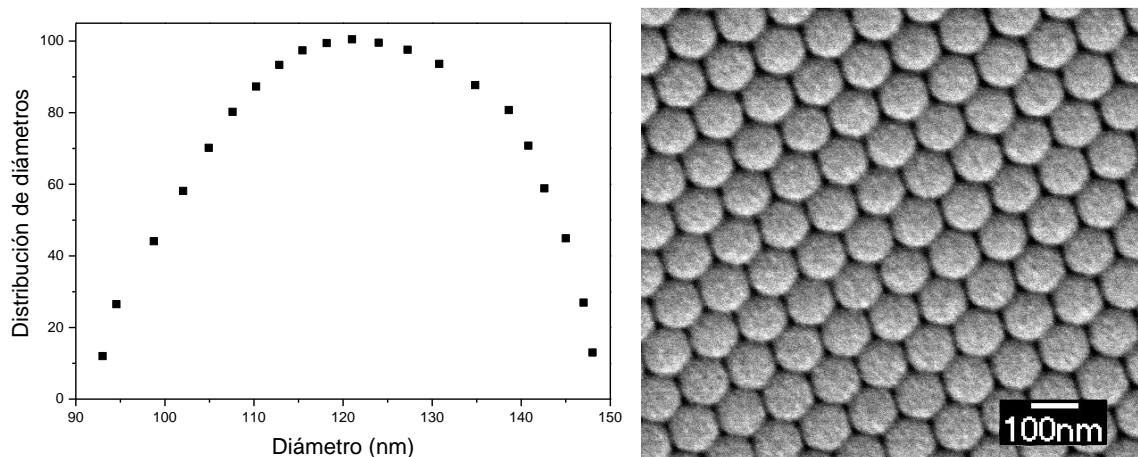


Figura 3.4 Distribución de tamaños de los moldes poliméricos empleados en la síntesis de xerogeles de carbón: a) Dispersión dinámica de luz y b) microscopía electrónica de barrido.

La figura 3.4 muestra que el tamaño de las nanopartículas medido por dispersión de luz dinámica es ligeramente mayor, en promedio, al tamaño obtenido por microscopía electrónica. Esto es debido a que los grupos ácidos, que las nanopartículas poseen en la superficie, son hidrofílicos y hacen que se detecten nanopartículas con un tamaño ligeramente mayor al que se observan por microscopía electrónica.

En cuanto a las condiciones de síntesis, en todos los casos se disolvió resorcinol en agua y cuando éste se encontraba diluido completamente, se añadió la disolución de formaldehído agitando durante 10 minutos. Tras tener la disolución R-F se mezclan suspensiones de polímero en agua utilizando dos relaciones en masa resorcinol/polímero ($R/P = 2.2$ y 4.4) para finalmente ajustar el pH de estas suspensiones. El último paso consistió en la carbonización de las resinas para eliminar los moldes de polímero y carbonizar el material, las condiciones empleadas para este procedimiento fueron las mismas que en los carbones no activados. Los nombres de las muestras se escriben genéricamente como CX R/PY, donde X corresponde al pH tras mezclar la suspensión de polímero con la disolución R-F, e Y corresponde a la relación en masa resorcinol polímero (R/P).

3.2. Caracterización físico química de los materiales

Los materiales obtenidos en este trabajo han sido caracterizados mediante diferentes técnicas experimentales con el objetivo de determinar sus propiedades químicas, estructurales y texturales. A continuación se indican los aspectos generales de las técnicas empleadas para la caracterización.

3.2.1. Caracterización estructural y análisis químico

El entendimiento y estudio de las características más importantes como son la nanoestructura o la composición química son posibles mediante el uso de diferentes técnicas de análisis de forma combinada. La microscopía electrónica, la difracción de rayos X junto con el análisis elemental permiten obtener información sobre la estructura y composición química de estos materiales. A continuación se describen brevemente las técnicas principales que se han utilizado para caracterizar la morfología de los diferentes materiales obtenidos en la síntesis.

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido utiliza como fuente de luz un haz lineal de electrones que interactúan con la superficie de la muestra creando una imagen que refleja las características superficiales del material. La observación de las imágenes obtenidas mediante esta técnica permite identificar e interpretar la textura de las resinas y carbones obtenidos; y aunque esta técnica proporciona información local, ya que solo se examinan pequeñas áreas del material, proporciona información preliminar de gran utilidad sobre la forma y dimensiones de la porosidad del material.

Para la obtención de las micrografías SEM se utilizó un microscopio electrónico de barrido JEOL-JSM 6335F de emisión de campo operando a 10kV y a una distancia de trabajo de 15mm. Antes de analizar las muestras en el microscopio, éstas se colocaron sobre un soporte de cobre a través de una cinta de grafito con adhesivo a ambos lados y posteriormente se cubrieron con una película de oro.

Difracción de rayos X (XDR)

La estructura y morfología de los carbones fue evaluada por difracción de rayos X. Los difractogramas fueron recogidos con un difractómetro Philips X'Pert-MDP usando la radiación de $\text{CuK}\alpha 1$ ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$) entre un ángulo 2θ en el rango $5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$. La ecuación de Scherrer junto con la ley de Bragg (Bragg, 1918) permitieron calcular los diferentes parámetros estructurales como los parámetros cristalográficos o el espaciado entre planos.

Análisis Elemental

La técnica de microanálisis elemental por combustión seguida de detección por infrarrojo, permitió la determinación de la composición química al proporcionar el contenido en peso de carbono e hidrógeno de los materiales estudiados (resinas, carbones no activados y carbones activados). Debido a que los materiales de partida solo contienen carbono, hidrógeno y oxígeno, conociendo la cantidad de carbono e hidrógeno por diferencia se obtuvo la cantidad de oxígeno que tenían los materiales. El equipo empleado para el análisis fue un microanalizador LECO CHNS-932.

Análisis Termogravimétrico

El análisis termogravimétrico es un método térmico de análisis que permite determinar la existencia de cambios en las propiedades físicas y químicas de los materiales en función de la temperatura.

Mediante el análisis termogravimétrico se obtuvo información sobre la descomposición, oxidación o pérdida de componentes volátiles evaluando la ganancia o pérdida de peso al someter las muestras a un cambio de temperatura en una atmósfera controlada. Con la finalidad de determinar la cantidad de materia orgánica que se pierde, el residuo de carbón, y la estabilidad térmica del carbón, se utilizó una termobalanza TGA modelo SDT Q600. En los ensayos se pesaban entre 4 y 7 mg de muestra que se depositaban en un crisol de platino de alta temperatura bajo una atmósfera de nitrógeno con un flujo de 100 mL min^{-1} y con un programa de temperatura 25 a 850°C utilizando una rampa de calentamiento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$. La pérdida de material de carbón que se produjo tras la carbonización se obtuvo a partir del análisis de los termogramas de las pirolisis de las resinas. Para realizar los cálculos, se considera que el carbón que no se piroliza corresponde a la masa del residuo por encima de 800°C . Tomando ese valor porcentual y teniendo en cuenta que hay una pérdida de masa por debajo de 150°C , que es debida a la humedad presente en la resina, se obtiene no solo el porcentaje en masa que se ha perdido respecto al material inicial sino también la pérdida de masa que se produce a diferentes temperaturas. Una discusión más detallada del análisis de los termogramas de las resinas se realizará en la sección 3.3.1 de este mismo capítulo.

3.2.2. Caracterización textural

Quizás una de las propiedades más importantes de los xerogeles de carbón y de resina sea el gran desarrollo de porosidad de estos materiales. La importancia de entender la formación de las partículas que dan lugar a una estructura porosa determinada hace que la caracterización de estos materiales por la técnica de dispersión de luz dinámica en una técnica fundamental para la caracterización de este tipo de materiales. La determinación de la estructura porosa se realiza mediante el análisis de isothermas de adsorción de nitrógeno. Esta técnica permite obtener, de forma muy precisa, parámetros texturales tales como al área superficial, volumen de poro, diámetro

de poro medio y distribución de poro proporcionando adicionalmente información sobre la morfología de los poros.

Medidas de dispersión de luz dinámica (DLS)

Para poder estudiar cómo crece el diámetro de las partículas hasta la formación de geles se realizaron medidas de dispersión de luz dinámica a 25°C con un medidor multiángulo 90plus/Bi-MAS Brookhaven Instruments. Esta técnica física se emplea habitualmente para determinar la distribución de nanopartículas en suspensión. La dispersión de luz dinámica (DLS) también conocida como dispersión de luz cuasielástica (QELS) o espectroscopia de correlación de fotones (PCS) tiene la ventaja que permite medir fenómenos que varían con el tiempo (Fitch, 1997).

Del decaimiento de la función de correlación, la técnica permite conocer el coeficiente de difusión (apéndice A1) y aplicando la ecuación de Stokes-Einstein (Einstein, 1905) permite calcular el radio hidrodinámico r_h .

$$r_k = \frac{k_B T}{6\pi\eta D} \quad (3.1)$$

Donde k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta y η es la viscosidad dinámica (se tomó la del agua para los cálculos) y D es el coeficiente de difusión. El empleo de la ecuación 3.1 implica suponer que las partículas medidas son esféricas.

Isotermas de adsorción

Es de gran importancia cuantificar la superficie en carbonos porosos para poder realizar posteriormente un estudio comparativo entre estructura y propiedades tales como la capacidad electroquímica de la doble capa (Centeno et al., 2010). El estudio de la estructura microporosa y macroporosa del material proporciona una correlación del área total del material con los parámetros de síntesis y la capacidad de almacenamiento de carga del material. Este análisis textural tanto de las resinas como de los carbonos se llevó a cabo por medidas de isotermas de adsorción-desorción de N_2 a -196°C utilizando un analizador de porosidad Micromeritics ASAP 2020.

Para la obtención de estos datos se siguió un protocolo de preparación y medida que conlleva varios pasos y se describe a continuación:

- Desgasificación

Antes de introducir la muestra en el equipo es necesario asegurarse que los poros no contienen aire, humedad u otros componentes volátiles derivados de la síntesis. Para ello se colocan dentro de un portamuestras de vidrio entre 50 y 100mg de la muestra, el portamuestras se cierra utilizando un tapón con una junta tórica para dar estanqueidad, se coloca en el puerto de desgasificación y se mantiene a un vacío de durante 3 horas

calentando con una manta a 180°C. Aunque normalmente las pérdidas de masa al desgasificar no fueron grandes, siempre se pesó el portamuestras desgasificado y la masa resultante es la que se tuvo en cuenta para los cálculos posteriores. Como todos los carbones desarrollaron una microporosidad importante en algunos casos se recurrió al estudio de la adsorción en la zona de bajas presiones relativas. Para ello, se realizó otra desgasificación a un vacío mucho mayor (0.1 μm) durante tres horas.

- Análisis

Tras tener la muestra desgasificada se coloca en el puerto de medida y el equipo empieza a medir según el programa que previamente se le ha asignado. En nuestro caso se seleccionaron puntos a presiones relativas (presión con respecto a la presión de condensación de nitrógeno, a la temperatura a la que se realizan las medidas) entre 0.005 y 1 que abarca toda la zona de los mesoporos y los macroporos donde el nitrógeno es capaz de condensar.

Cuando se realizó el análisis a bajas presiones relativas (por debajo de 0.005) hay que seleccionar manualmente la dosis de nitrógeno para cada punto, en nuestro caso fue 3 cm³g⁻¹ STP ya que es una cantidad suficientemente pequeña para definir los microporos y suficientemente grande para no prolongar en exceso el análisis.

- Superficie de mesoporos

Los métodos más utilizados para obtener los parámetros de superficie mesoporosa en materiales porosos se aplican sobre la isoterma de adsorción-desorción.

Partiendo de las modificaciones hechas al modelo cinético de Langmuir se realizaron intentos iniciales durante los años 20 por evaluar el área externa de un material; pero no fue hasta 1935 cuando Brunauer y Emmett desarrollaron el modelo BET (Brunauer-Emmett-Teller) (Brunauer et al., 1935a). En los últimos 60 años el Modelo BET (Brunauer et al., 1935b) ha sido uno de los modelos más empleados para la determinación del área superficial de adsorbentes, catalizadores y materiales porosos a pesar de que el modelo que subyace no es muy realista ya que está basado en varias suposiciones (apéndice A3.2.1). Una descripción en mayor profundidad de los fundamentos teóricos concernientes a este modelo se explica con más detalle en el apéndice A3.2.1. El modelo BET proporciona la ecuación conocida como isoterma BET que permite el cálculo de la capacidad de la monocapa n_m (a veces expresado como q_m) a partir de la isoterma experimental y se escribe de la siguiente forma:

$$\frac{p}{n(P_0 - P)} = \frac{1}{n_m C} \left(1 + (C - 1) \frac{P}{P_0} \right) \quad (3.2)$$

Donde n es la cantidad específica de gas adsorbida en el equilibrio a la presión de equilibrio p en moles g⁻¹, p_0 es la presión de condensación del gas a la temperatura que se realizan las medidas, que para el nitrógeno tiene un valor de 0.989 bar y C es una constante que está relacionado con la exponencial de lo que se conoce como energía molar neta de adsorción ($E_1 - E_L$) y la relación de las

constantes de adsorción y desorción de la primera capa con respecto a una capa i (apéndice A3). Suponiendo que la relación de las constantes de adsorción de la primera capa y una capa i es la misma, la ecuación se aproxima a:

$$C \approx e^{\frac{E_1 - E_L}{RT}} \quad (3.3)$$

Donde E_1 es la energía de adsorción de la primera capa, E_L es la energía de licuefacción, T es la temperatura absoluta en grados Kelvin y R es la constante universal de los gases ideales. Aplicando la ecuación 3.2 en el rango lineal de la representación (0.05-0.25) se obtiene C y n_m calculando finalmente la superficie BET como muestra la ecuación 3.4:

$$S_{BET} = n_m N s \quad (3.4)$$

Donde N es el número de Avogadro, s es la sección eficaz del adsorbato, que para el nitrógeno tiene un valor de 0.162 nm^2 . El volumen total de poros (V_t) se determina por la regla de Gurvitsch a la presión relativa $P/P_0 = 0.995$ (Gregg et al., 1967).

El método t-plot (Lippens, et al., 1964) se utilizó para obtener la superficie externa S_{ext} y el volumen de microporos a partir del cálculo de la pendiente y la ordenada en el origen de la representación t (ec. 3.5):

$$t = \frac{13.99}{[0.034 - \log(\frac{P}{P_0})]^{0.5}} \quad (3.5)$$

La superficie microporosa S_{mic} correspondiente se obtuvo como diferencia de la superficie total obtenida por el modelo BET y a la obtenida por el método t-plot.

- Superficie de Microporos

La obtención de un primer valor de los parámetros de microporosidad ya fue llevada a cabo por isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno, pero para obtener información del llenado de los microporos se necesita medir a presiones relativas más bajas ya que cuando la interacción del poro con el adsorbente es fuerte la adsorción se produce a presiones relativas menores. La obtención de los parámetros texturales se lleva a cabo mediante el análisis matemático de las isothermas de adsorción con modelos matemáticos basados en diferentes fundamentos teóricos. Trabajar de forma comparativa con modelos de diferente origen permite interpretar los datos experimentales y obtener fiabilidad en los parámetros de porosidad calculados (Centeno et al., 2010).

Para el tratamiento de datos el modelo más utilizado es el de de Dubinin-Radushkevich (Dubinin et al., 1947) en la que los datos obtenidos de la isoterma de fisisorción se expresan en forma de una curva característica que está regida por una ecuación en términos de llenado parcial W/W_0 ; donde W_0 es el volumen total de microporo por unidad de masa de adsorbente. Aunque la ecuación de Dubinin es semiempírica, ya que no subyace en ninguna teoría pero asume algunas de las suposiciones que aparecen en otros modelos teóricos, parte de la idea de que la ocupación total de los microporos no se produce posteriormente a la formación de multicapas, como ocurre con los mesoporos.

Según la ecuación de Dubinin $\ln W$ sigue una relación lineal con $\ln p/p_0$ como se describe en 3.6 (apéndice A3.2.2.1):

$$\ln W = \ln W_0 - \frac{3.55 \text{ kJ}^2 \text{ mol}^{-2}}{E_0^2} \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)^2 \quad (3.6)$$

Donde el factor $3.55 \text{ kJ}^2 \text{ mol}^{-2}$ es la constante cuyo origen se describe en el apéndice (A3.2.2.1). Del ajuste lineal se obtiene el valor de W_0 ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$) y E_0 (kJ mol^{-1}) que son la ordenada en el origen y la pendiente. E_0 tiene relación con la interacción adsorbente adsorbato y permite obtener el valor de L_0 a través de la ecuación (3.7) (F. Stoeckli. et al., 2001).

$$L_0 = \frac{10.8}{E_0 - 11.4} \quad (3.7)$$

Para calcular la superficie de Dubinin se supone que los microporos tienen forma de hendiduras abiertas donde penetra el gas; por lo que el área sería aproximadamente (Stoeckli et al., 2002).

$$S_{DUB} = \frac{2000 W_0}{L_0} \quad (3.8)$$

- Cálculo de la distribución de poros

El modelo BJH se utilizó para el cálculo del tamaño mesoporo medio d_{BJH} , el volumen de mesoporo V_{BJH} y las distribuciones de mesoporos tanto de adsorción como desorción se calcularon por el método BJH (Barrett-Joyner-Halenda) (Barrett et al., 1951). De forma complementaria, otro método utilizado para este tipo de análisis es la teoría del funcional de densidad (DFT). La DFT permite predecir el comportamiento de algunos fluidos en un modelo de microporos bien definidos en tamaño y forma (Rouquerol et al., 1999). Una descripción detallada de esta teoría se desarrolla la sección A3.2.2b.

3.3. Resultados y discusión

En este apartado se presentan y discuten los resultados experimentales obtenidos a partir de la caracterización de los distintos xerogeles de resinas y de carbón sintetizados. Los materiales estudiados fueron: xerogeles de carbón y de resina de R-F, xerogeles de carbón y de resina activados, xerogeles de carbón con moldes poliméricos.

3.3.1. Xerogeles de carbón no activados

Se han obtenido materiales porosos, tanto resinas orgánicas como carbón, por medio de la policondensación de resorcinol formaldehído empleando hidróxido sódico como catalizador (C). La descripción del protocolo de síntesis se describió en el apartado 3.2.1 por lo cual a continuación se presentaran y discutirán los resultados estructurales, morfológicos y texturales. Para identificar los materiales se designarán con una letra en función de si se trata de resinas (R) o carbones (C) y con un número que designa la relación molar resorcinol/catalizador (R/C) que se empleó en cada caso, por ejemplo; la muestra C 500 corresponde a un carbón donde el ratio molar R/C fue de 500.

Mecanismo de gelificación

Las medidas de dispersión de luz ayudan a entender los procesos de crecimiento de partículas, agregación y gelificación que gobiernan la formación de la nanoestructura en estos materiales y que posteriormente van a definir las propiedades texturales del gel.

Como muestra la figura 3.5 esta técnica proporciona, la variación del radio hidrodinámico de las partículas en disolución a medida que la reacción progresa. El estudio fue llevado a cabo a tres relaciones molares R/C diferentes. El tiempo de gelificación se determinó inclinando 45° los reactores periódicamente hasta ver que no se observaba fluidez. Mientras que el radio hidrodinámico lo proporciona la técnica por medio de la función de correlación de la intensidad de luz dispersada.

R/C	t _{gel} (min)	d _H (nm)
250	40	62
330	75	88
750	105	200

Tabla 3.1 Temperatura de gelificación y diámetro hidrodinámico previo a la gelificación para tres relaciones R/C

La tabla muestra que para valores de R/C mayores, aumenta el tiempo de gelificación así como el diámetro hidrodinámico que tienen las partículas antes de gelificar. Estos resultados están de acuerdo con los de Job et al (Job et al., 2007) donde el tiempo de gelificación aumenta a medida que aumenta la cantidad de catalizador

inicial respecto a la cantidad de resorcinol. Esto se debe a que, como ya se señaló en el capítulo anterior, la reacción del resorcinol y formaldehído a pHs por debajo de 3 o por encima de 4 puede ser catalizada por iones H^+ o por iones OH^- , respectivamente (Durairaj, 2005). El tiempo máximo de gelificación por lo tanto se dará a en el rango de pHs entre 3 y 4 donde las partículas que se forman son mayores ya que a estos pHs la reacción de condensación del polímero, catalizada en medio ácido, se ve favorecida frente a la reacción de adición (Al-Muhtaseb et al., 2003).

Se realizaron medidas de diámetro hidrodinámico a diferentes tiempos antes de que se produzca la gelificación de la suspensión polimérica. Tras normalizar el tiempo respecto al tiempo de gelificación y el diámetro de las partículas respecto al diámetro antes de la gelificación, se obtiene la siguiente figura:

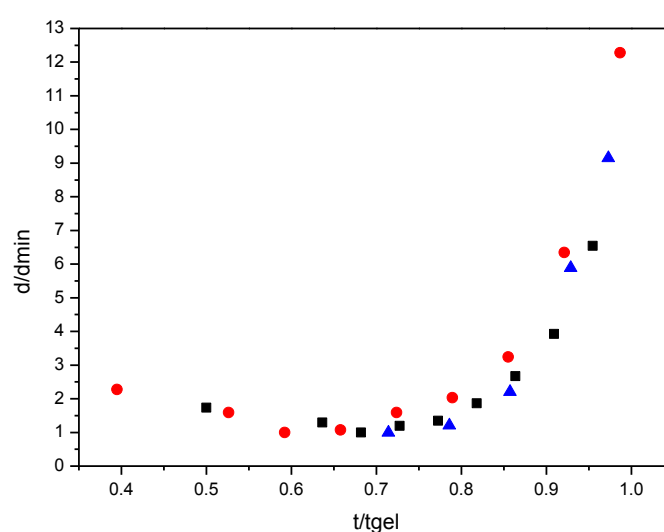


Figura 3.5 Diámetro relativo frente al tiempo normalizado. R/C: 750 (negro), 330 (rojo) y 250 (azul).

En todos los casos la forma de la curva es la misma. En la etapa inicial existe un leve aumento de d_H seguido de un aumento más pronunciado a medida que avanza la reacción. Se puede asumir que el aumento gradual corresponde al crecimiento de las partículas coloidales y la segunda parte donde el aumento es más acentuado tiene relación con la agregación de las partículas coloidales (Yamamoto, et al., 2002). Yamamoto et al (Yamamoto, et al., 2002) observaron que para una relación fija de resorcinol agua, el crecimiento de los primeros agregados depende fuertemente de la concentración inicial de catalizador en la disolución, demostrando además que a medida que la relación R/C aumenta, la velocidad de crecimiento disminuye de forma que para un tiempo dado R/C mayores dan lugar a partículas más pequeñas que cuando R/C es menor como también se observa en nuestro caso. En todos los casos hay un periodo de tiempo en el que el diámetro tiene un valor en torno a 1-2nm debido a la formación de pequeños agregados que consisten en pequeñas especies poliméricas ramificadas, como se demuestra en estudios por difracción de ángulo bajo (Tamon et al., 1998). Si

comparamos este diámetro con el radio hidrodinámico de la molécula de resorcinol ($d = 0.4\text{nm}$) (Gaca, et al., 2013), se puede inferir que en esta primera etapa solo hay presentes hidroximetilderivados ya que hay un retraso en el crecimiento de los primeros oligómeros como consecuencia del tiempo que necesitan las muestras para calentarse desde que se introducen en el horno (Taylor et al., 2014). Posteriormente comienza la formación de oligómeros que van a formar agregados con un diámetro hidrodinámico de 3-6nm (Tamon et al., 1998) detectable por DLS. La agregación de estos oligómeros da lugar a una red tridimensional que crece hasta alcanzar un volumen crítico que conduce a la formación de un hidrogel (Taylor et al., 2014). Cuanto mayor es R/C menor es la concentración de agregados y por lo tanto tendrán que crecer más para alcanzar el volumen crítico antes de gelificar (figura 3.6 arriba) mientras que habrá una mayor concentración de partículas, producidas a bajos R/C, que alcancen el volumen crítico para gelificar más rápidamente y por lo tanto con menores tamaños.

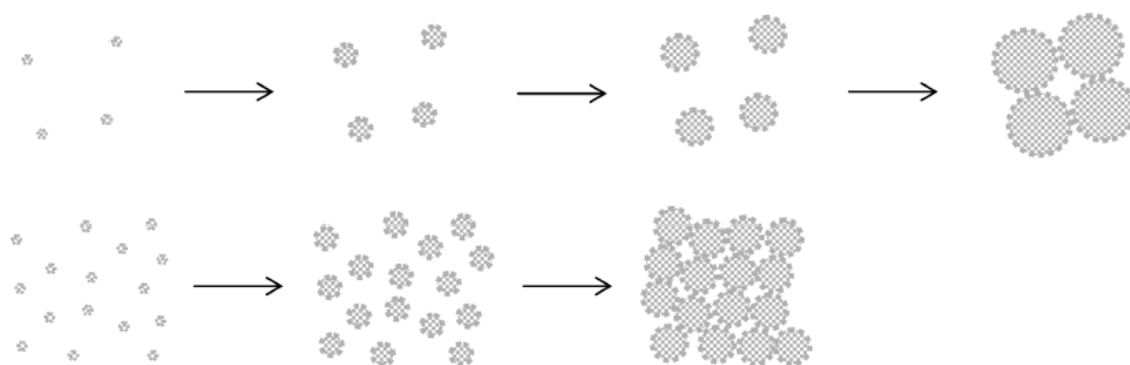


Figura 3.6 Esquema de la formación de partículas, crecimiento y gelificación en la síntesis de resinas de resorcinol formaldehído. Arriba: altos R/C, abajo: bajos R/C (Taylor et al., 2014).

Este mecanismo es consistente con el mecanismo de crecimiento autocatalizado de Pekala (Pekala et al., 1989), donde un aumento en la concentración de catalizador conlleva un aumento de moléculas de resorcinol que pueden reaccionar, aumentando el número de dímeros puente que se crean. Estos dímeros favorecen la producción de oligómeros mayores de forma que cuantos más dímeros haya más rápida será la reacción. Es de gran utilidad estudiar la formación del gel ya que existe una correlación entre el radio hidrodinámico y el tamaño medio de poro del gel como se estudiará más adelante.

Morfología y estructura

- Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico se empleó para cuantificar la pérdida de masa que sufren las resinas tras la carbonización en función de las diferentes temperaturas de descomposición en atmósfera inerte, según como se describía en la sección 3.2.1.

En la figura 3.7 se presentan los termogramas correspondientes a cuatro resinas de diferente porosidad en atmósfera de nitrógeno desde temperatura ambiente hasta una temperatura de 850°C. En todos ellos aparecen varias zonas de pérdida de peso. A temperaturas por debajo de 150°C se observa una pérdida de masa en torno al 3% asociada a la humedad presente en la muestra, a partir de ese punto hay pérdidas que corresponden a la pirolización de materia orgánica derivada de diferentes grupos funcionales (Figueredo et al., 1999) que se inicia a una temperatura aproximada de 250°C y se produce hasta alcanzar una temperatura de 800°C.

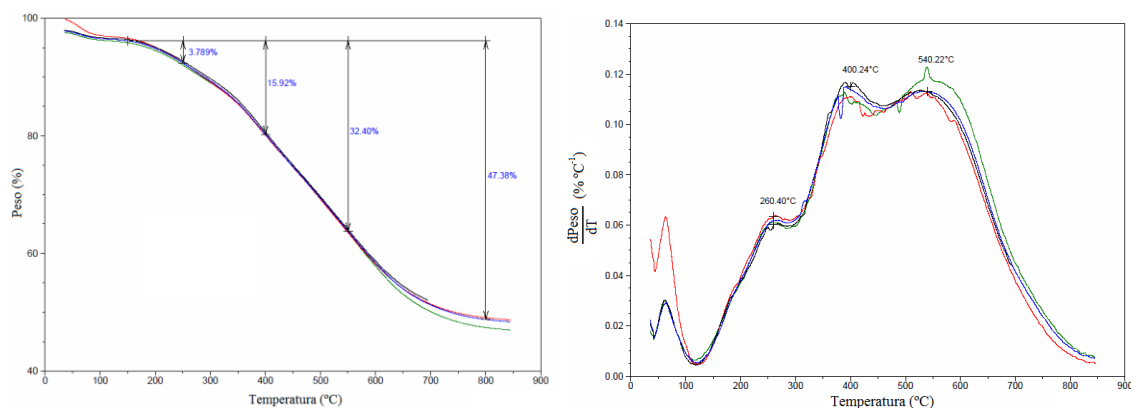


Figura 3.7 Termograma (izquierda) y derivada de la pérdida de peso (derecha) frente a la temperatura de las resinas R1500 (verde), R750 (negro), R330 (azul), R125 (rojo)

Los termogramas de la figura 3.7 muestran que la pérdida de masa para todas las resinas es prácticamente la misma y, según el diagrama de la derivada del peso, se pueden distinguir tres procesos donde hay una pérdida de masa a temperaturas en torno a 250, 400 y 550°C, respectivamente. Los porcentajes de pérdida de masa a cada temperatura se tomaron teniendo en cuenta donde se encuentra el máximo en las derivadas del peso con respecto a la temperatura de la figura 3.7. Sabiendo que hay un contenido de agua en torno al 3%, como se comentó anteriormente, la pérdida total de masa durante el proceso de carbonización es en promedio de un 48.8%, lo que significa que solo queda un 51.2% de carbón del composite original.

En cuanto a la asignación de las pérdidas de masa que muestran los termogramas, la figura 3.8 resume la descomposición de los grupos funcionales orgánicos que pueden presentar las resinas en función de la temperatura.

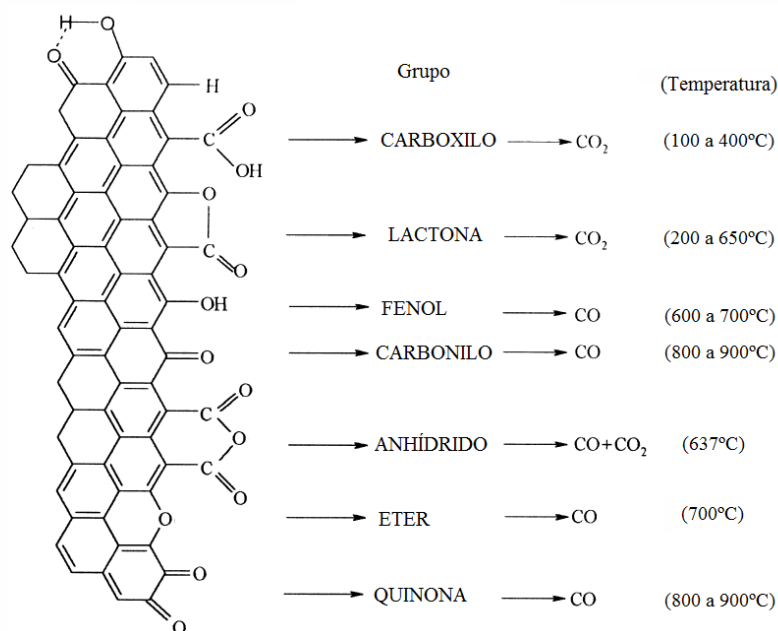


Figura 3.8 Grupos superficiales típicos presentes en carbones y su temperatura de descomposición, modificación de la original de Figueredo et al (Figueredo et al., 1999).

Según la figura 3.8 se puede concluir, que la primera pérdida de masa de 3.9%, teniendo en cuenta el rango de temperaturas a la que se produce está asociada a la descomposición de grupos carboxilo (Zhuang et al., 1994). La segunda pérdida que se produce a una temperatura próxima a 400°C, es debida a la presencia de lactonas (Marchon et al., 1988). En la última caída situada a partir de 500-550°C, la asignación de los grupos funcionales wa más difícil ya que en ese rango de temperaturas pueden existir pérdidas de masa debidas a la eliminación de éteres (Figueredo et al., 1999), anhídridos (Otake, et al., 1993) o fenoles (Zielke, et al., 1996).

- Difracción de rayos X (XDR)

Como muestra la figura 3.9, la difracción de rayos X (XDR) permite diferenciar que tipo de estructura de carbono tienen los xerogeles de carbón determinando el grado en que la forma del carbono se aproxima a la estructura gráfica (Tascón, 2007).

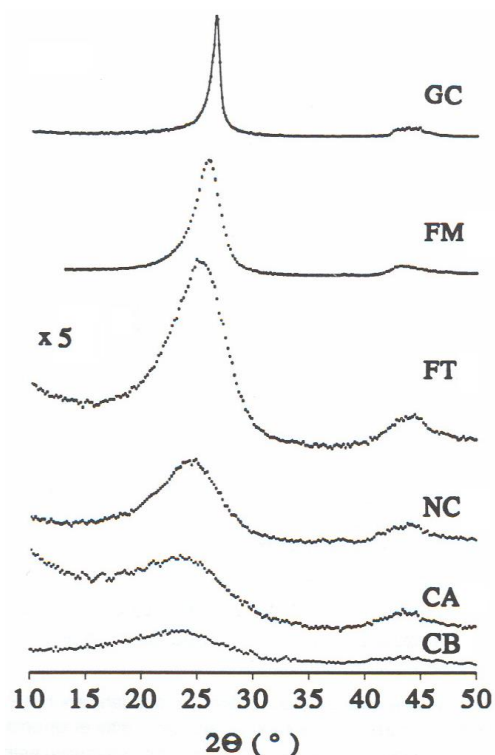


Figura 3.9 XDR de materiales de carbón con diferente perfección estructural: grafito de alta superficie (GC), fibras de carbono de alto módulo (FM), fibras de carbono de alta fuerza (FT) negro de carbono de horno (NC), carbón activado (CA) y carbonizado de lignito (CB) (A. Cuesta 1994)

A continuación, en la figura 3.10 se presenta un difractograma correspondiente a uno de los xerogeles de carbón obtenido tras el tratamiento térmico. Tan solo se muestra uno de ellos ya que en todos los casos la forma de los difractogramas fue la misma:

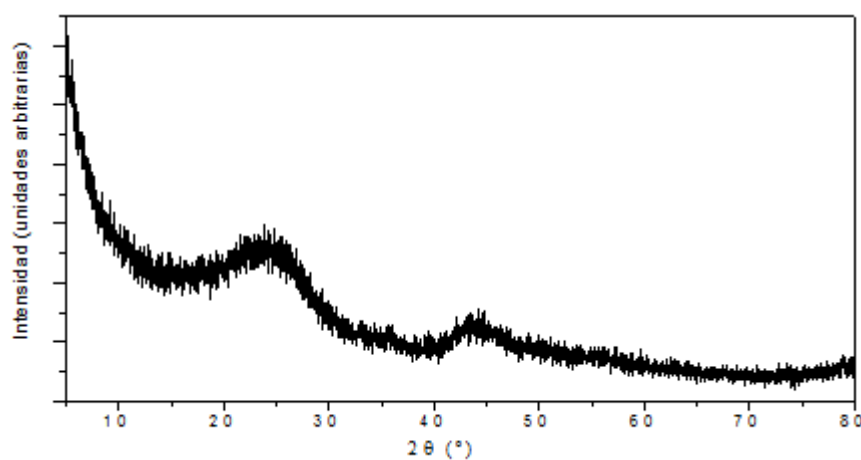


Figura 3.10 Diagrama de XDR típico de un xerogel de carbón de resorcinol formaldehído.

Se observan dos reflexiones, poco definidas correspondientes a la familia de planos (002) y (101), que aparecen aproximadamente a valores de 2θ de 23° y 44° , respectivamente. Estas reflexiones son características del grafito aunque, debido al grado de desorden de la estructura (Tascón, 2007), están ensanchadas y se encuentran ligeramente desplazados hacia ángulos más bajos (espaciados más altos) ya que deberían aparecer a 27° y 43° , respectivamente. Esto sugiere que las láminas de grafeno que forman los materiales producidos presentan algún tipo de apilamiento tridimensional, tal como ocurre en los materiales que presentan carácter grafitico. Si comparamos el difractograma obtenido (fig.3.10) con la secuencia de perfección estructural de la figura 3.9, se puede comprobar que nos encontramos con una perfección estructural entre el carbono de horno y el carbón activado.

A partir el difractograma de rayos X se pueden obtener los diferentes parámetros que caracterizan las estructuras cristalinas en los de carbón.

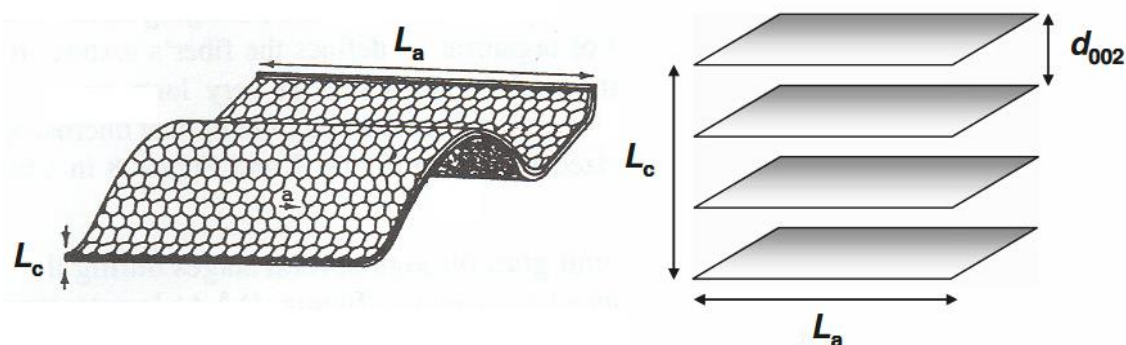


Figura 3.11 Unidad básica estructural de fibras de carbono (Guigon et al., 1986), monocristal grafitico (Zubizarreta et al., 2009).

Del pico de difracción 002 se puede obtener la distancia entre planos d_{002} y la dimensión de la capa en la dirección perpendicular al carbón L_c , que corresponde con la altura del microcristal grafitico. Análogamente a partir de la anchura del pico (101) se obtiene la dimensión de la capa en la dirección paralela a los planos basales de carbón L_a , que corresponde a la anchura del monocristal. Comparando los valores de los parámetros cristalográficos obtenidos ($d_{002} = 3.86 \text{ \AA}$, $L_c = 10.13 \text{ \AA}$ y $L_a = 42.84 \text{ \AA}$) con los del grafito ($d_{002} = 3.35 \text{ \AA}$, $L_c = 91 \text{ \AA}$ y $L_a = 55 \text{ \AA}$) (Cuesta, 1994), se aprecian discrepancias significativas revelando que no se trata de un material de carbón altamente ordenado sino de carbono amorfo (Zubizarreta et al., 2009).

- Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología de los carbones obtenidos tras los procesos de carbonización de las resinas se estudió a partir de SEM como muestra la figura 3.12. Como se señala en la literatura (Job et al., 2004b) (Pekala, 1993) las micrografías muestran en todos los casos que el material de carbón está formado por nanopartículas de carbón, más o

menos esféricas, interconectadas que han crecido durante la síntesis y debido a la proximidad entre ellas han formado agregados los cuales se han fundido parcialmente.

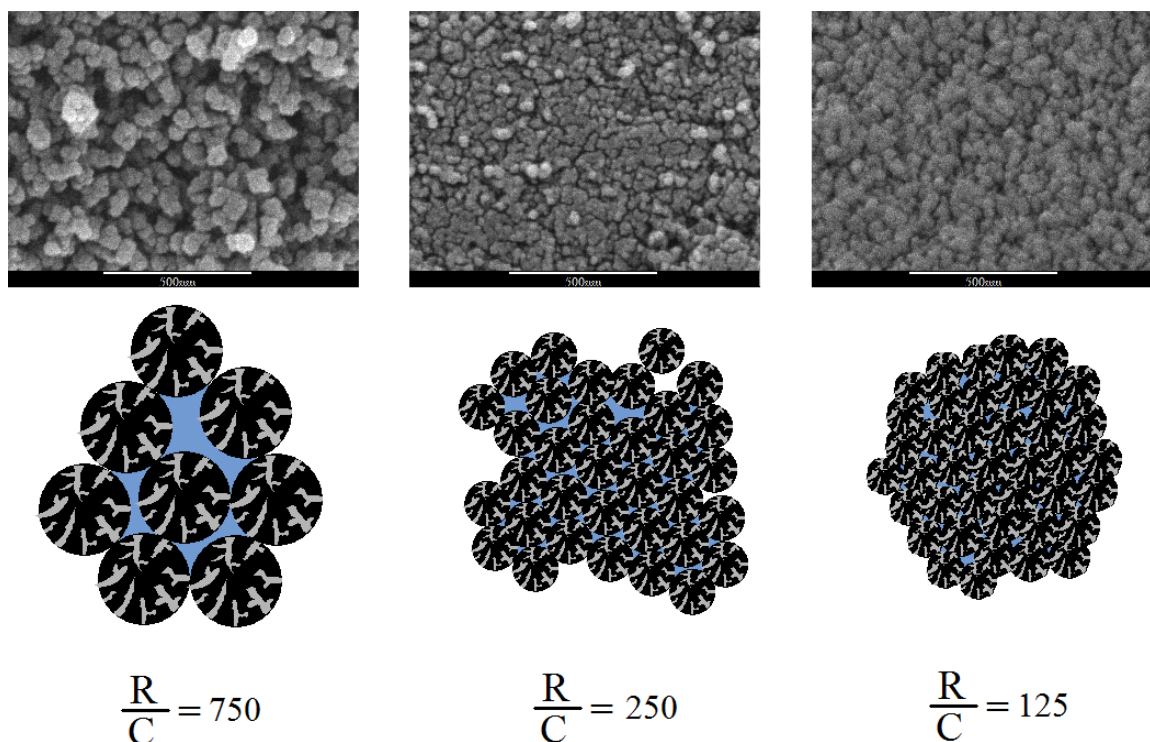


Figura 3.12 Arriba: micrografías SEM de carbones obtenidos tras la carbonización con diferentes valores de R/C: a) 750, b) 250, c) 125. Abajo: Esquema de la formación de poros en función de la coalescencia de las nanopartículas: mesoporos azul, microporos (gris)

Como muestran el esquema de la figura 3.12, las nanopartículas de carbón, que contienen microporos en la superficie, tienen ventanas mesoporosas creadas por los contactos entre las partículas. El tamaño de estas ventanas porosas tienen relación con el tamaño de las partículas originales de resina que se han formado durante la síntesis y que, a su vez, dependen de la relación R/C (Shaheen et al., 2003). Cuanto menor es R/C menor es el tamaño de las partículas y por lo tanto menor es el tamaño de los poros. Además, se observa que hay una fusión parcial de las fronteras de grano de las partículas, que es mayor cuanto menor es el valor R/C, que conlleva una pérdida de área de mesoporo. A partir de las micrografías SEM se confirma que el proceso de formación de mesoporos se forma durante la síntesis ya que éstos ya se encuentran presentes en las resinas originales. Tras la eliminación de los grupos funcionales superficiales volátiles al carbonizar, aparecen los microporos conservándose la estructura mesoporosa original de las resinas.

Es importante conocer la composición del carbón ya que un alto contenido de funcionalidades oxigenadas tienen influencia en las diferentes aplicaciones tales como el confinamiento o la electroquímica; por ello se llevó a cabo el análisis elemental

algunas resinas y carbones. Los resultados muestran, en todos los casos, que tras carbonizar el material se compone principalmente de carbón (>91) (Calvo, et al., 2011) mientras que el contenido de oxígeno no supera el 8%. Aunque la naturaleza de los grupos oxigenados no está muy clara (Contreras, et al., 2010), el oxígeno remanente presente en estos carbones es consecuencia de grupos oxigenados (ácidos carboxílicos, anhídridos, lactonas, quinonas, fenoles, etc.) existentes en la resina original que no se han eliminado durante el proceso de carbonización (Zubizarreta et al., 2008), siendo el contenido de oxígeno de la resina un 17%.

Propiedades texturales

Una de las propiedades que le dota de un gran valor añadido a estos materiales es su carácter poroso al presentar áreas superficiales altas, desarrolladas tanto en la síntesis como en la carbonización. Estas características texturales, alta área superficial y distribución de poros, va a condicionar el comportamiento de estos materiales en diferentes aplicaciones. La tabla 2 muestra la dependencia de la densidad con la relación R/C de los carbones obtenidos

Muestra	R/C	ρ (g/cm ³)
C1500	1500	0.30
C1000	1000	0.33
C750	750	0.37
C600	600	0.40
C500	500	0.46
C430	428	0.49
C375	375	0.53
C330	333	0.59
C250	250	0.79
C230	230	0.86
C215	214	0.92
C190	187	1.02
C165	166	1.12
C150	150	1.20
C125	125	1.36
C100	100	1.58

Tabla 3.2 Densidad frente a la relación R/C para carbones

Como ya se ha mostrado en otros trabajos (Job et al., 2005) existe una fuerte dependencia de la densidad del material con la relación R/C de la disolución inicial. A pesar de la pérdida de peso después de la carbonización, la densidad de las resinas y sus respectivos carbones era similar ya que la contracción del material durante la carbonización conlleva una pérdida de volumen que compensa la pérdida de peso de las

resinas al carbonizarse. Mientras que la pérdida de peso se encontraba en torno al 47-50 %, la pérdida de las dimensiones lineales fue de un 19-20%, lo que significa una pérdida de volumen ligeramente mayor del 50%.

- Isotermas de adsorción

Las medidas de adsorción-desorción de nitrógeno han demostrado ser una técnica muy útil para la determinación de los parámetros texturales en este tipo de materiales (Sing et al., 1985). Las siguientes figuras muestran las isotermas de adsorción para los tres carbones más representativos y para una de las resinas:

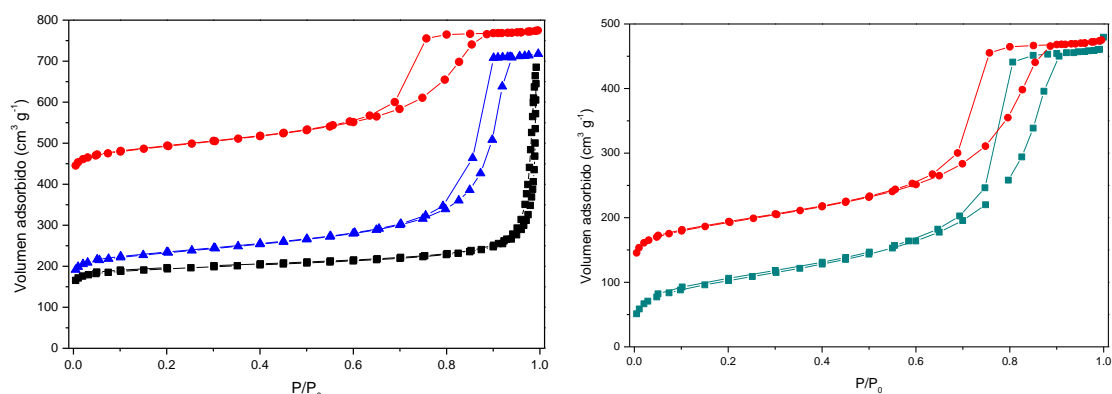


Figura 3.13 Isotermas de adsorción. Izquierda: Carbones C1000 (negro), C250 (rojo, desplazada 300 cm³/g) y C330 (azul, desplazada 50 cm³/g). Derecha: Carbón C250 (rojo) y resina R250 (verde)

De estas medidas parece claro que los carbones obtenidos presentan el mismo tipo de isoterma a pesar de los valores de los parámetros texturales son diferentes. Como muestra la figura 3.13 casi todas las muestras de carbón exhiben una isoterma tipo IV característica de materiales micro/mesoporosos (Gregg et al., 1981) donde aparece un bucle de histéresis asociado a un proceso de llenado de los mesoporos gobernado por el fenómeno de condensación capilar (Sing, 1982). Este tipo de isoterma está gobernada por una condensación capilar desfasada debida a que el llenado (condensación) y vaciado de poros (evaporación) se produce con diferentes radios capilares (Martín, 1991) como consecuencia del tipo de poros que posee el material. Para poder explicar este tipo de histéresis se utilizan dos modelos de porosidad: poros cilíndricos abiertos por los dos extremos o por poros cilíndricos con un radio que varía progresivamente (poro tintero).

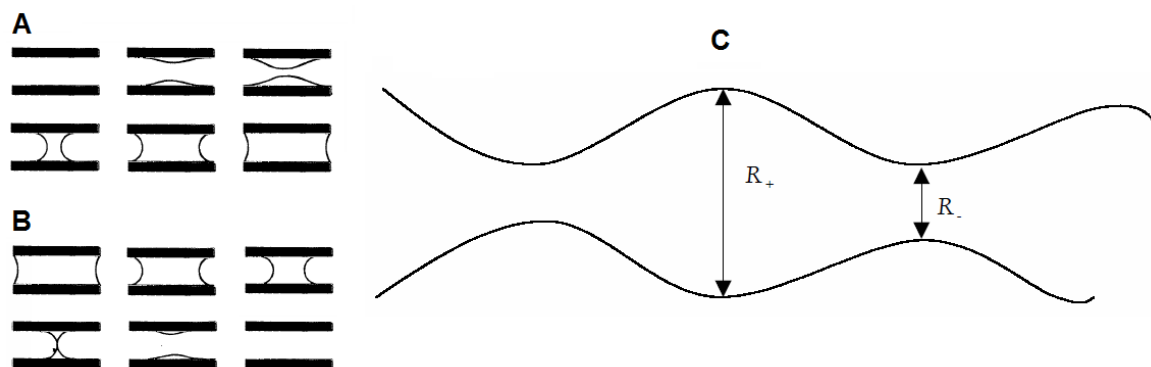


Figura 3.14 Evolución de los procesos de condensación (arriba) y evaporación (derecha) en un poro cilíndrico abierto por los dos extremos (izquierda) y corte transversal de un poro cilíndrico cuyo radio varía progresivamente (derecha).

En el primer caso, donde el poro es cilíndrico abierto por ambos extremos, la condensación capilar el nitrógeno comienza a producirse al formarse un menisco cilíndrico que acaba siendo plano (fig 3.14A). En cambio el proceso de evaporación en el poro tendrá lugar desde los extremos del cilindro a partir de un menisco plano que acabará siendo hemiesférico (fig 3.14B). Como el radio en este segundo caso es menor que en la condensación, la presión relativa a la que se produce la evaporación será menor que en la condensación y en consecuencia se formará un ciclo de histéresis. La variante del poro cilíndrico utilizada para explicar el fenómeno de histéresis es lo que se conoce como “poro tintero”, que consiste en un poro cilíndrico cerrado uno de sus extremos con un radio que varía a lo largo del poro (fig. 3.14C). El origen de la histéresis es similar al discutido anteriormente y se debe a las diferentes geometrías que adopta el menisco por la presencia de diferentes radios de condensación (R_+) y evaporación (R_-) dentro del poro. La forma del lazo de histéresis dependerá de las relaciones entre los radios de los cilindros.

En cuanto al lazo de histéresis que se observa es de tipo H1 (apéndice A3.1) ya que ambas ramas de la isoterma (adsorción y desorción) están casi verticales y casi paralelas sobre un rango amplio de adsorción-desorción de gas. Este tipo de lazo de histéresis está asociado frecuentemente a materiales porosos formados por aglomerados de partículas esféricas empaquetadas uniformemente que presentan distribuciones de tamaño de poro homogéneas (Sing et al., 1985). Tan solo las muestras C1500 y C1000 manifiestan una isoterma tipo II. Esta isoterma está asociada normalmente con la adsorción en monocapa en una superficie externa abierta la cual es debida a la presencia de macroporos ya que el valor de R/C es suficientemente grande para dar lugar a macroporos en lugar de mesoporos (Rouquerol et al., 1999). Por otro lado, la resina muestra una escasa adsorción a presiones relativas bajas ya que no exhibe microporosidad tal como muestra la tabla 3.3 que resume los parámetros texturales de las muestras.

Muestra	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	S _{mic} (m ² g ⁻¹)	V _{mic} (cm ³ g ⁻¹)	S _{ext} (m ² g ⁻¹)	d _{BJH} (nm)	V _{BJH} (cm ³ g ⁻¹)	V _t (cm ³ g ⁻¹)
C1500	660	622	0.30	38	-	0.18	0.47
C1000	627	543	0.27	84	16.9	0.65	0.95
C750	596	509	0.24	92	53.8	1.50	1.74
C600	609	479	0.24	130	38.8	1.47	1.71
C500	638	468	0.23	170	25.4	1.20	1.43
C430	588	398	0.20	190	21.5	1.10	1.30
C375	585	372	0.18	214	17.7	0.99	1.17
C330	603	357	0.17	246	13.9	0.85	1.02
C250	656	323	0.15	333	8.8	0.64	0.79
C230	641	291	0.13	350	7.7	0.55	0.68
C215	635	276	0.12	358	7.1	0.58	0.70
C190	634	251	0.11	383	6.1	0.44	0.55
C165	612	240	0.10	373	5.3	0.35	0.46
C150	611	245	0.11	367	4.8	0.31	0.42
C125	564	282	0.13	282	4.1	0.22	0.35
C100	311	238	0.12	73	3.7	0.12	0.24
R500	213	64	0.03	149	31.2	1.20	1.23
R330	259	39	0.01	220	14.8	0.91	0.96
R230	363	7	0.00	355	9.3	0.69	0.74
R150	319	3	0.00	304	5.4	0.37	0.42
R125	346	1	0.00	345	4.4	0.33	0.38
R100	322	1	0.00	317	3.9	0.25	0.33

Tabla 3.3 Resumen de los parámetros texturales para carbones y algunas resinas obtenidos mediante los diferentes modelos de análisis.

Las áreas BET que se muestran en la tabla 3.3 de los carbones toman valores entre 300 y 660 m² g⁻¹ mientras que para las resinas es de 200-350m² g⁻¹. Se observa también que en un rango muy amplio, a pesar de la variación en las áreas de microporos y mesoporos, el valor de área BET se mantiene en todos los carbones debido a que hay un incremento del área externa y a la vez que hay una disminución del área de microporos cuando R/C toma menores valores. Cuando éste decrece hasta 200 m² g⁻¹, el área microporosa se sigue reduciendo, ya que su valor depende del tamaño de las partículas, mientras que el área mesoporosa alcanza un valor máximo de forma que no consigue compensar la pérdida de área BET debida a la disminución del área microporosa. Finalmente (C 100), el área BET disminuye porque las nanopartículas son tan pequeñas que al agregarse no son capaces de mantener su estabilidad individual y por ello se fusionan unas con otras de forma que la porosidad creada por los huecos con partículas vecinas (área mesoporosa) desaparece (fig. 3.12) dando lugar a un carbono compacto no poroso de alta densidad. Con lo cual se puede concluir que el control de la

variable R/C permite la modulación y el diseño de porosidad para una aplicación específica (Rey-Raap et al., 2014).

El área microporosa disminuye porque las partículas se vuelven más pequeñas pero no hay una explicación de porqué el área mesoporosa alcanza un máximo y empieza a disminuir. De acuerdo con la ecuación 3.9, el área mesoporos debería siempre aumentar al disminuir el tamaño de las partículas. Suponiendo que las partículas de resina son esféricas, la relación entre el tamaño de partículas y el área que crean sus huecos es (Wiener et al., 2004):

$$S_{mes}(m^2 g^{-1}) = \frac{6}{dp(\mu m)\rho_c(g cm^{-3})} \quad (3.9)$$

Donde ρ_c es la densidad partícula de carbón que es constante ya que se trata siempre de carbón y d_p es el diámetro de partícula. De acuerdo con la ecuación 3.9, una disminución del tamaño de poro medio (d_{BJH}), que está relacionado con d_p , conlleva siempre un aumento de la superficie externa. Sin embargo, como se muestra en la siguiente figura, el área externa sigue una ecuación de segundo grado con respecto a la cantidad de base añadida (la inversa de la relación molar R/C), alcanzando un valor máximo y disminuyendo debido a que la fusión de las esferas hace aumentar el diámetro de las partículas.

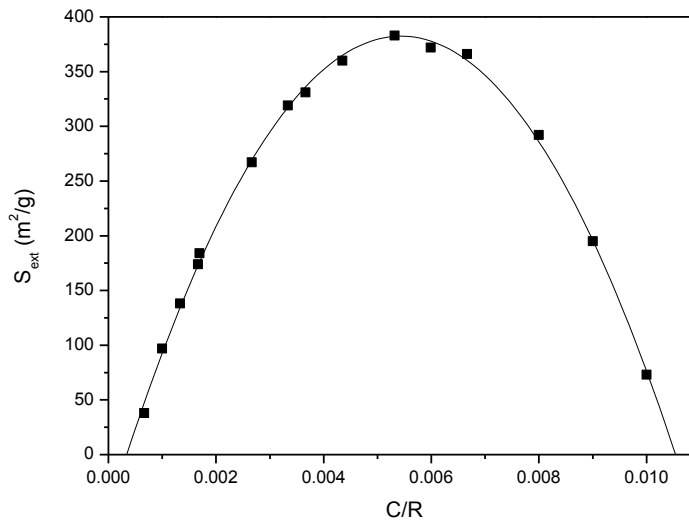


Figura 3.15 Dependencia del área externa con la concentración de base de la disolución inicial.

Del ajuste de los puntos de la figura 3.15 a una ecuación de segundo grado se obtiene la siguiente función:

$$S_{mes}(m^2 g^{-1}) = -52.7 + 1.6 \times 10^5 \frac{C}{R} - 1.5 \times 10^6 \left(\frac{C}{R}\right)^2 \quad (3.10)$$

El comportamiento potencial se debe al resultado de dos efectos que se producen en mayor o menor medida en función del valor de C/R. Inicialmente el comportamiento que predomina es el de esferas rígidas donde al disminuir el tamaño de las partículas, y por lo tanto el de los poros, el área mesoporosa aumenta como predice la ecuación 3.9 (fig. 3.12a); la meseta se produce como consecuencia de que las partículas se empiezan a fusionar y el modelo de esferas comienza a fallar (fig. 3.12b). Finalmente, se produce una caída como consecuencia de un mayor grado de fusión de las fronteras de grano debido a que las partículas pequeñas tienen más puntos de contacto que las grandes (fig. 3.12c).

Conociendo los datos texturales de las muestras, se puede calcular la densidad del material por adsorción de nitrógeno como (Zeller et al, 2012):

$$\rho_{N_2} = \frac{1}{V_t + \frac{1}{\rho_{\text{Carbón}}}} \quad (3.11)$$

Utilizando los valores de volumen total (V_t) de poro de la tabla 3.3 y tomando la densidad de carbón no poroso ρ_{carbon} como 2.2 g cm^{-3} (Reichenauer, et al., 1995) se puede calcular la densidad ρ_{N_2} . Si comparamos esta densidad obtenida por isothermas de adsorción de nitrógeno con la densidad de la tabla 3.2 se obtiene la siguiente figura.

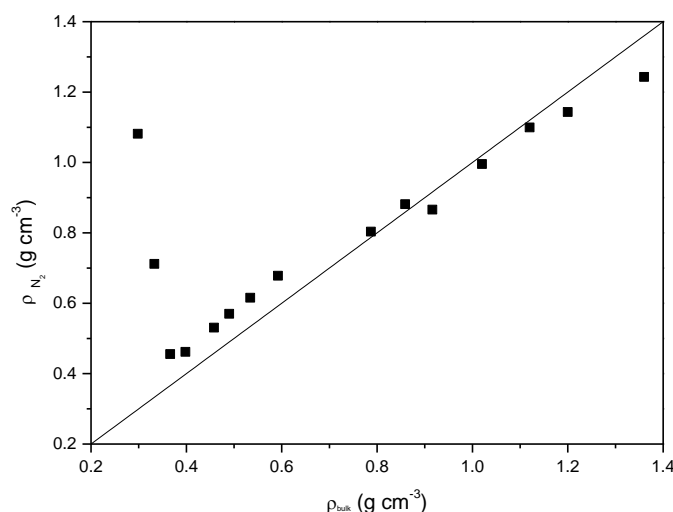


Figura 3.16 Comparación de la densidad calculada por isothermas de adsorción de nitrógeno frente a la densidad obtenida tras medir los monolitos

Se observa que existe una tendencia lineal en todos los casos exceptuando en los materiales de baja densidad C1500 y C1000. Esto se debe a que se trata de materiales donde el poro es demasiado grande (macroporosos) para que el nitrógeno condense por

lo que el volumen total medido es mucho menor de lo que en realidad ocupan los poros, y por lo tanto la ecuación 3.11 no es válida para el cálculo de la densidad del material.

La distribución de tamaño de mesoporos de ramas de adsorción y desorción para algunas muestras representativas (C750, C330, C250 y R250) se muestran en la figura 3.17 a y b, respectivamente.

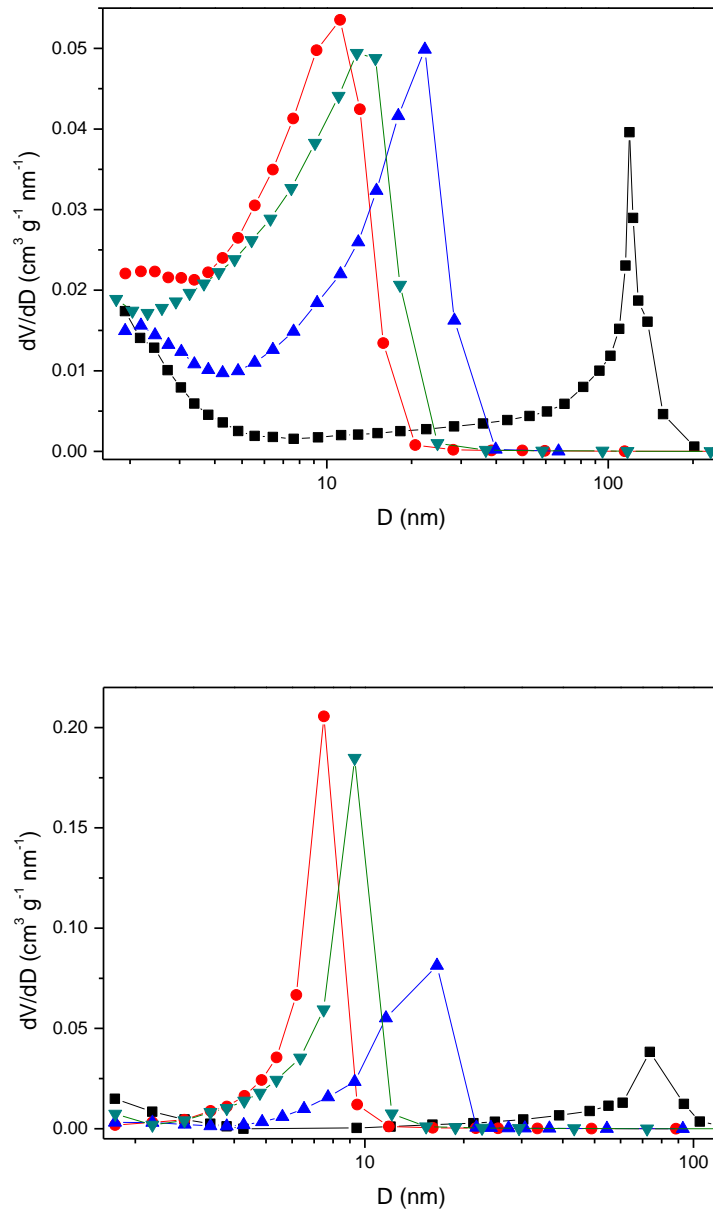


Figure 3.17 Distribución de mesoporos BJH: arriba (adsorción), abajo (desorción). C750, (negro) C330 (azul), R250 (verde) y C250 (rojo).

Los carbones muestran distribuciones de poros en todo el rango de porosidad (entre 2-50nm) excepto para las muestras C1500, C1000 y C750 donde se han formado macroporos. Además en las muestras C1500 y C1000 el volumen BJH es menor del esperado ya que el tamaño de los poros en estos casos es tan alto (en comparación con

los materiales que se estudian) que el nitrógeno no puede condensar en estos poros por lo que no se detectan por medidas de absorción. Sin embargo, las micrografías SEM (fig. 3.12) confirman la existencia de una estructura porosa, para estas muestras, donde los poros tienen un tamaño por encima de 300nm. De la figura 3.17 se deduce que los poros para las resinas son mayores en promedio respecto a los carbones, este efecto se explica debido a la contracción que experimentan las resinas durante la carbonización. Además los datos de la figura 3.17 sugieren que al aumentar R/C hay una mayor polidispersidad de poros ya que las distribuciones son más anchas. Estos resultados son consistentes con el mecanismo de gelificación propuesto anteriormente (Lin et al., 1997) donde el factor más influyente de la gelificación que va a determinar la estructura final del material son las relaciones molares de resorcinol agua (R/W), resorcinol formaldehído (R/F) y resorcinol base (R/C). En este caso solo se modificó R/C manteniendo el resto de parámetros de síntesis fijos.

Analizando las isotermas de adsorción en la zona de presiones relativas bajas se puede estudiar el área de los poros menores de 2 nanómetros pudiendo obtener su diámetro medio (L_0) y su área superficial (S_{mic}) aplicando la teoría de Dubinin-Radushkevich (apéndice A.3.2.2). La figura 3.18 muestra forma de una isoterma de adsorción típica obtenida experimentalmente.

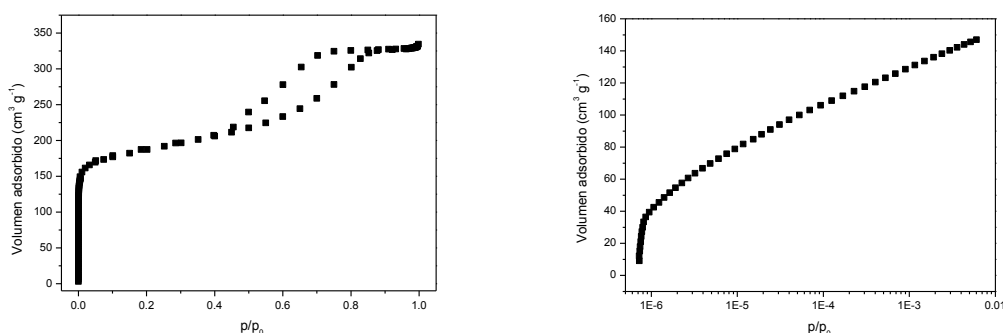


Figura 3.18 Isotherma de adsorción completa (izquierda) e isoterma de microporos en escala logarítmica (derecha) para la muestra C330.

Para valores de p/p_0 bajos se produce una subida brusca en la adsorción de gas debida a la existencia de microporos de dimensiones moleculares. Cuanto más pequeño son los microporos mayor es la energía y menor es el valor de p/p_0 para el llenado de los microporos, de forma que los microporos se dividen en dos grupos: los ultramicroporos cuya anchura no es mayor que unos pocos diámetros moleculares y los supermicroporos que pueden llegar a medir hasta 2nm. (Rouquerol et al., 1999).

La característica principal de una isoterma de un material microporoso se observa en la zona de bajas presiones debido a que existe una subida inicial, debida al llenado de los microporos, que se produce a bajas presiones relativas que en un material no microporoso no se observa.

Aplicando la ecuación 3.6 obtenida por el modelo de Dubinin sobre los datos experimentales se obtienen representaciones como las que se muestran a continuación para dos carbones (fig 3.19):

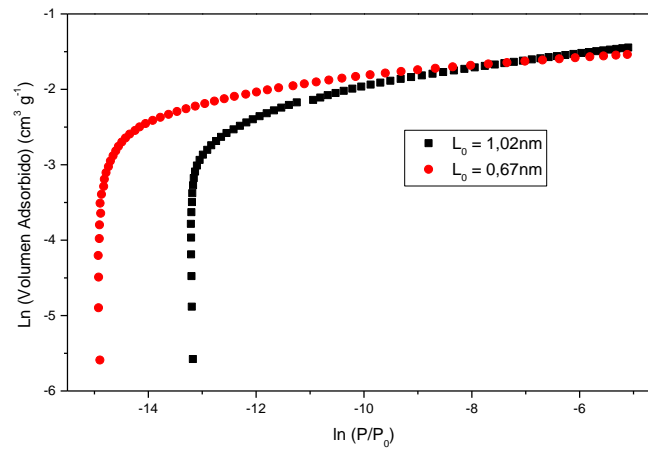


Figura 3.19 Representación del logaritmo de la cantidad adsorbida frente al a la presión relativa P/P_0 en forma logarítmica para los carbones: C1500 (rojo) y C100 (negro).

Un carbono que solo está formado por microporos pequeños permite obtener un ajuste lineal en un rango amplio de p/p_0 ya que la isoterma es reversible por no existir histéresis a bajas presiones; pero una pequeña adsorción en microporos mas grandes puede dar lugar a pequeñas desviaciones en la linealidad de tal forma que para sólidos que también son mesoporosos el rango de linealidad es más limitado (Rouquerol et al., 1999). Por eso se produce una caída en el valor de $\ln W$ a altas presiones ya que existe una adsorción en microporos más grandes, o incluso adsorción en mesoporos, que conlleva una desviación de la linealidad al encontrarnos en el límite del modelo de Dubinin.

Realizando los ajustes en la parte lineal de la figura 3.19 para todas las muestras se pueden obtener los valores de W_0 y E_0 de la ordenada en el origen y la pendiente según la ecuación 3.6. Conocidos estos valores y empleando las ecuaciones 3.7 y 3.8 se obtienen los valores de L_0 y S_{Dub} :

Muestra	L_0 (nm)	S_{Dub} (m^2/g)
C1500	0.67	605
C600	0.89	522
C300	1.08	440
C150	1.06	310
C100	1.02	140

Tabla 3.4 Datos texturales microporosos obtenidos a través del modelo de Dubinin para diferentes carbones

Tomando los valores de la tabla se comprueba que la tendencia es la de un aumento del valor de L_0 con la concentración de NaOH, de forma que se alcanzan un valor prácticamente constante en torno a 1nm como muestra la tabla 3.4.

La figura 3.20 muestra la distribución de microporos obtenida por DFT para dos de estas muestras y permite comparar con el tamaño de microporos obtenido por el modelo de Dubinin.

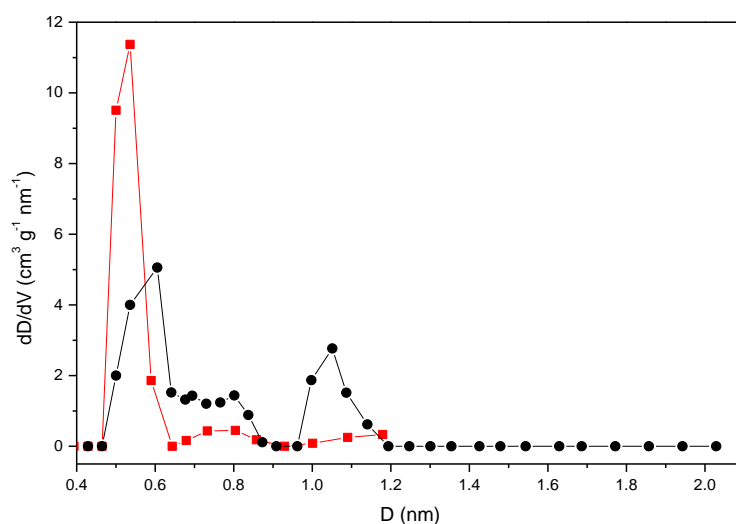


Figura 3.20 Distribuciones de microporos DFT de los carbones C1500 (rojo) y C100 (negro). Las distribuciones se han normalizado con respecto al volumen de microporos.

Al comparar el diámetro medio obtenido por el modelo de Dubinin con las distribuciones calculadas por DFT se observa que la razón por la que la muestra C100 tiene un poro medio mayor que la muestra C1500 es porque no presenta tanta porosidad en la región de 0.4 a 0.6nm y sin embargo presenta una microporosidad en torno a 1.0 a 1.2nm que no posee la muestra C1500.

La tabla 3.4 también muestra que al aumentar la concentración de base inicial durante la síntesis existe una disminución de la superficie microporosa. La figura 3.21 muestra una buena correlación lineal entre el la concentración inicial de NaOH respecto al resorcinol (C/R) y el área de Dubinin calculada a partir de los datos de adsorción de nitrógeno a 77K para seis carbones microporosos con tamaños de poro por debajo de 2nm donde la teoría de Dubinin es válida.

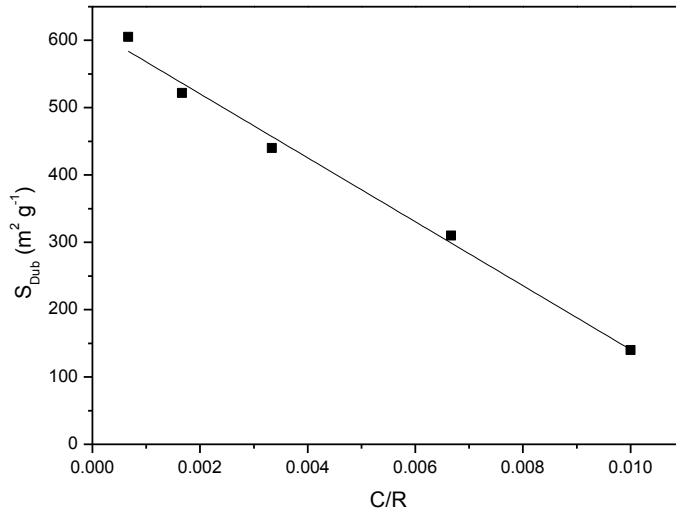


Figura 3.21 Correlación entre S_{Dub} y C/R para 6 carbones microporosos.

La ecuación obtenida tras el ajuste lineal de los puntos de figura 3.21 fue:

$$S_{Dub} (m^2 g^{-1}) = 615.5 - 4.7 \frac{C}{R} \quad (3.12)$$

La ecuación obtenida tras el ajuste lineal de la figura 3.21 relaciona directamente los parámetros de síntesis con la estructura final del material, y es de gran utilidad porque permite conocer el área de microporos de un material antes de sintetizarlo para prácticamente todo el rango donde se puede obtener un carbono microporoso por medio de geles de resorcinol-formaldehído.

Aunque el área microporosa tiene este comportamiento monótono con las concentración de base, el tamaño de microporo no lo tiene ya que los microporos se crean durante la carbonización por lo cual su tamaño no se ve afectado por parámetros de la síntesis del gel. Sin embargo, el área microporosa, que también se crea en la carbonización, depende fuertemente de la estructura mesoporosa del material que a su vez depende a su vez de los parámetros iniciales de síntesis.

La caída del área microporosa (ec.3.12) hay que entenderla en base al menor tamaño de las partículas de resina original. La microporosidad aparece en la descomposición térmica de las resinas que conlleva eliminación de componentes volátiles y contracción del material. Para resinas con R/C altos (macroporosas) la formación del carbón implica la aparición de microporos en el interior de las micropartículas de carbón, y parece que este proceso es menos significativo cuando se reduce la relación de R/C , formándose partículas más pequeñas que al carbonizar forman microporos de mayor tamaño. A pesar de que se han obtenido por modelos diferentes, la disminución del área microporosa de la ecuación 3.12 sigue la misma tendencia que los de tabla 3.3.

3.3.2. Xerogeles de carbón activados

Se han activado, tanto resinas orgánicas como los carbones, empleando KOH como agente activante utilizando dos métodos diferentes de activación. Como ambos protocolos de síntesis fueron descritos en el apartado 3.1.2 a continuación se presentan los resultados de la caracterización morfológica y textural de los materiales que se obtuvieron. Como se indicó en el apartado de síntesis, las letras corresponden al tipo de precursor activado y al método de activación empleado.

Activación de xerogeles de carbón

La figura 3.22 muestra la morfología de tres carbones activados por impregnación procedentes de tres carbones originales con diferente tamaño de poro.

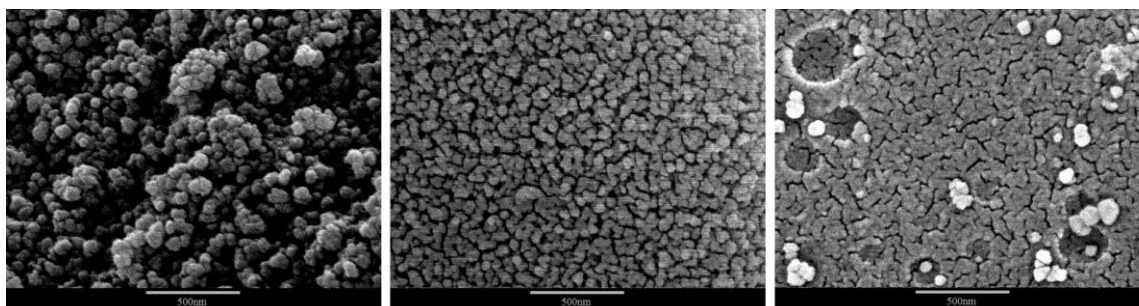


Figura 3.22 Morfología de tres xerogeles de carbón activados por impregnación procedentes de los carbones: C750 I2 (izquierda), centro C330 I2 (centro) y C215 I2 (derecha).

A partir de las micrografías SEM se observa que la morfología de los carbones tras la activación no se ve modificada manteniéndose la estructura de nanopartículas de carbón amorfo que se encuentran más o menos fusionadas en función de R/C (fig. 3.22). Esto se debe a que el principal efecto de la activación sobre un carbón es el de la creación de microporosidad sin modificar la estructura mesoporosa inicial (Contreras et al., 2010) y a que el proceso de activación se ha realizado en un paso posterior a la carbonización donde el carbono es suficientemente inerte como para conservar su estructura porosa (Zubizarreta et al., 2008). A pesar de ello, para la muestra C215 I2 se aprecia la formación de cavidades que pueden ser debidas a acumulación de KOH en algunas zonas del material durante la infiltración.

La tabla 3.5 muestra la densidad y los parámetros de los carbones activados mediante impregnación con disoluciones de KOH de diferente concentración.

Muestra	ρ (g cm ⁻³)	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	S_{mic} (m ² g ⁻¹)	V_{mic} (cm ³ g ⁻¹)	S_{mes} (m ² g ⁻¹)	V_{BJH} (cm ³ g ⁻¹)	d_{BJH} (nm)	V_t (cm ³ g ⁻¹)
C750I0.5	0.554	1023	904	0.44	119	0.86	22.2	1.28
C750I2	0.558	986	859	0.42	127	0.82	20.4	1.23
C330I0.5	0.612	985	733	0.36	252	0.67	10.4	1.03
C330I1	0.624	994	739	0.36	254	0.58	9.2	0.95
C330I2	0.610	1026	772	0.37	254	0.62	9.4	0.99
C215I0.5	0.680	958	643	0.25	315	0.34	5.9	0.79
C215I2	0.705	1004	669	0.32	335	0.41	5.3	0.80

Tabla 3.5 Parámetros texturales de los carbonos activados por impregnación utilizando disoluciones con diferente concentración.

Comparando estos resultados con xerogeles de carbón no activados de la tabla 3.3, la activación produce un aumento de la superficie total en torno al 50%, siendo más acentuado el aumento de la superficie microporosa (50-80 %) que mesoporosa (20-40%). La tabla también revela que, para un mismo carbón activado, el uso de disoluciones de diferente concentración no ha tenido un efecto significativo ni sobre la densidad ni sobre los parámetros texturales; de tal forma que se observa prácticamente la misma densidad, área y volumen de poro cuando el carbono de partida es el mismo. La razón de ello es debido a que en todos los casos el carbón tenía la misma carga de KOH por gramo de carbón (0.78g KOH gC⁻¹). Esto significa que en el rango de concentración de las disoluciones empleadas, nos encontramos en el punto de saturación de la adsorción del carbón donde se ha alcanzado la máxima carga de KOH que el carbón puede aceptar.

Comparando el carbón activado por impregnación C215 con los carbonos activados con KOH, se aprecia que tanto los parámetros de porosidad de dicho carbón como la masa de agente activante por gramo de carbón tienen valores comprendidos entre los de las muestras C215 O0.5 (0.5g KOH gC⁻¹) y C215 O1 (1g KOH gC⁻¹).

Muestra	ρ (g cm ⁻³)	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	S_{mic} (m ² g ⁻¹)	V_{mic} (cm ³ g ⁻¹)	S_{mes} (m ² g ⁻¹)	V_{BJH} (cm ³ g ⁻¹)	d_{BJH} (nm)	V_t (cm ³ g ⁻¹)
C215O0	0.859	671	407	0.19	264	0.32	6.0	0.55
C215O0.5	0.794	853	565	0.27	288	0.37	6.4	0.68
C215O1	0.681	1058	711	0.34	347	0.41	5.6	0.79
C215O2	0.552	1482	1060	0.51	422	0.56	5.0	1.07
C215O3	0.449	1796	1181	0.58	614	0.72	3.9	1.25
C215O4	0.400	1929	1231	0.61	698	0.81	3.8	1.34
C215O6	0.364	1822	1133	0.56	689	0.80	3.7	1.28
C215O8	0.292	1859	1257	0.63	602	0.74	3.7	1.26

Tabla 3.6 Parámetros texturales de los carbonos activados con diferentes niveles de activación.

El principal resultado que la tabla muestra es que la activación química de los xerogeles de carbón, utilizando hidróxido potásico como agente activante, conduce a un aumento del área BET; siendo este mayor cuanto mayor agente activante se emplea. Por otro lado, el aumento de la superficie total es debido principalmente al desarrollo de la microporosidad acompañada por una disminución de la densidad con respecto al material original. En algunos casos, especialmente cuando la relación agente activante/carbón es alta, hay un aumento de la mesoporosidad debido a que los poros creados en la activación adquieren un tamaño suficientemente grande como para considerarse mesoporos.

La tabla 3.6 muestra además que el aumento del área BET respecto a la relación molar KOH/carbón es limitado. A pesar de que un aumento de la relación molar siempre supone una pérdida de masa, cuando ésta toma un valor de 4 o mayor las muestras tienen un área BET en torno a $1800\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ (Zubizarreta et al., 2009). La razón de que exista una pérdida de masa sin un aumento del volumen de adsorción es debido a que, utilizando ratios de KOH/carbón por encima de 4, el hidróxido comienza a reaccionar con el carbón, sin crear una nueva porosidad. Esto supone la eliminación de los nódulos que dan cohesión y estabilidad al monolito y convierten al carbón en un material más frágil, dificultando a su vez la manipulación para su uso en aplicaciones. La figura 3.23 muestra las isotermas de adsorción-desorción para el xerogel de carbón C215 a distintos niveles de activación.

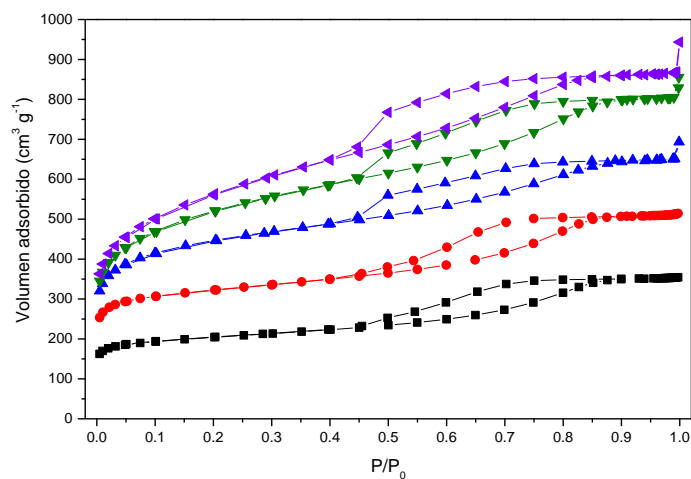


Figura 3.23 Isotermas de adsorción-desorción de la muestra C215 sometida a diferentes niveles de activación: C215 (negro), C215 O01 (rojo), C215 O2 (azul), C215 O3 (verde) y C215 O4 (morado).

Se observaba que hay un aumento del volumen de adsorción, que se da a bajas presiones relativas, debido principalmente a un gran desarrollo de la microporosidad como ya se desprendía de los resultados la tabla 3.6. Sin embargo, la mesoporosidad creada durante la síntesis permanece prácticamente intacta lo cual se confirma porque la forma tipo IV de la isoterma se mantiene inalterada en todos los casos. Esto significa

que el proceso de activación no altera la estructura característica de partículas interconectadas que los xerogeles poseen antes de ser activados. Lo que indica que la reactividad del KOH con los xerogeles de carbón no es suficientemente alta como para modificar de forma significativa la porosidad original y por lo tanto el efecto que tiene sobre esta es el de la modulación de los poros más pequeños. Las distribuciones por DFT que se muestran a continuación, ilustran donde se crea principalmente la microporosidad.

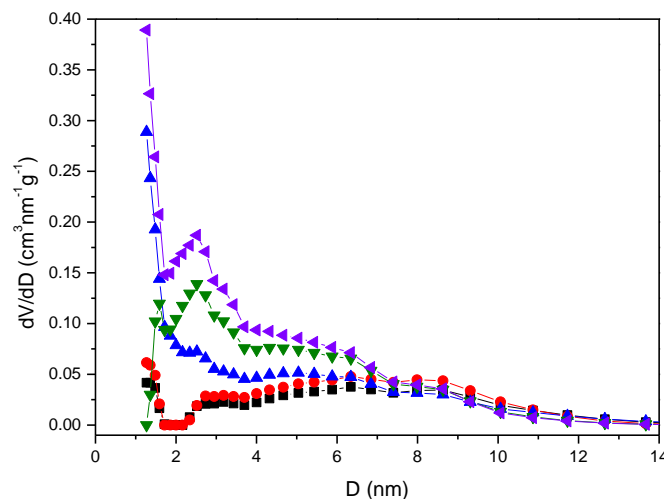


Figura 3.24 Distribuciones DFT de las muestras C215 (negro), C215 O01 (rojo), C215 O2 (azul), C215 O3 (verde) y C215 O4 (morado).

Como se desprende de la representación, al aumentar la cantidad de agente activante con respecto al carbón (hasta un ratio máximo de 4) se crean un mayor número de mesoporos en el rango de 2 a 7 nm a la vez que se conserva la porosidad que el carbón poseía originalmente.

Debido a que se produce un cambio muy importante en la microporosidad del material se estudiaron los microporos de las muestras C215 O1 y C215O3 y se comprobó que hay un aumento del 60% de diámetro medio de microporo en ambos casos, pasando de 1.0 nm (tabla 3.4) a 1.6 nm obtenido aplicando el modelo de Dubinin a la isoterma de microporos. Mediante este modelo además se obtuvo una superficie de microporos algo menor que la obtenida por la combinación del modelo BET y t-plot. Shi (Shi et al., 1996) encuentra la siguiente correlación obtenida a partir de más de veinte carbones activados de diferente naturaleza:

$$S_{DUB}(m^2 g^{-1}) \approx \left(\frac{A_{BET}(m^2 g^{-1}) - 600}{1.85} \right) + 600 \quad (3.13)$$

Empleando la ecuación (3.13) se obtienen valores más cercanos a la superficie obtenida por el modelo de Dubinin, aunque siguen existiendo discrepancias. El uso del

modelo BET para la obtención de la superficie microporosa sobreestima el valor real de la superficie. De forma que es más correcto considerar como superficie total la suma de la superficie microporosa obtenida por el modelo de Dubinin mas la superficie mesoporosa obtenida por el modelo t-plot.

Debido a que el modelo BJH no es adecuada para el análisis de los sólidos microporosos (Gelb, et al., 1998) la distribución de microporos se obtuvo mediante el modelo DFT.

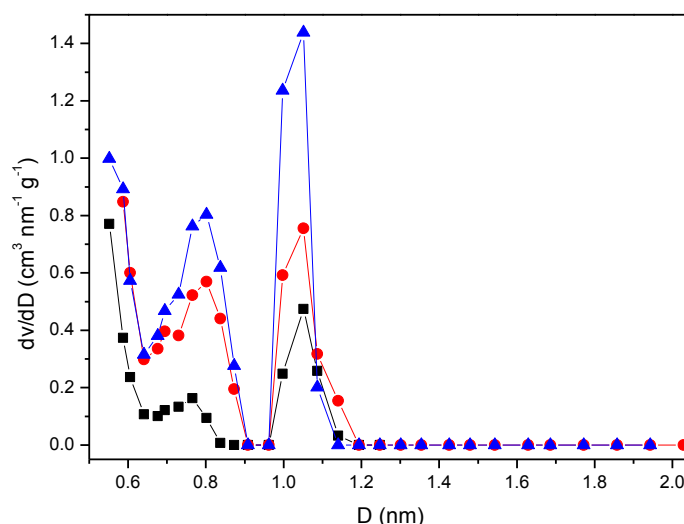


Figura 3.25 Distribución de poros DFT para C215 I0 (negro) y C215 O1 (rojo) y C215 O3 (azul).

La figura 3.25 muestra que el aumento del área de microporos tras activar (rojo y azul) se debe a un aumento de los microporos que ya existían en el carbón no activado (negro), siendo este más acentuado cuanto mayor cantidad de agente activante se emplea. Además, se puede concluir que el modelo de Dubinin sobrestima el valor del microporo medio de los materiales en el caso de los carbones activados ya que no existen microporos por encima de 1.2nm. Esto se debe a que, en la activación, se crean mesoporos entre 2 y 5nm que están incluidos en el análisis de Dubinin y por ello el microporo medio tiene un valor mayor del que muestran las distribuciones. Además del aumento considerable de la porosidad del material, la activación implica un aumento en el porcentaje de oxígeno del carbón (Contreras et al., 2010). Mientras que para el carbón no activado el porcentaje de oxígeno es menor del 8%, en el caso de estos carbones el contenido varía entre el 12 y el 15%.

En un intento por explicar el origen de la nueva porosidad creada en estos materiales se han estudiado las posibles reacciones implicadas en el proceso de activación ya que la comprensión de las reacciones que están involucradas en el proceso de activación ayuda a entender la pérdida de masa que se produce en estos materiales. La mayor parte de los trabajos comparan la efectividad de los xerogeles de carbón frente

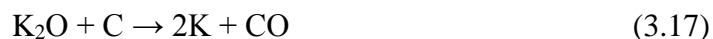
a diferentes agentes activantes concluyendo que el KOH es mejor activante para materiales de carbón con cierto orden estructural, mientras que otros agentes activantes similares como el NaOH es más efectivo para materiales con bajo orden estructural (Raymundo-Piñero, et al., 2005). Independientemente del orden estructural que posea el carbón, se sabe que para cualquier carbón el mecanismo de reacción de la activación es independiente del hidróxido empleado (Lillo-Rodenas et al., 2004; Lillo-Rodenas et al., 2003). Este proceso de carbonización consiste, en una primera etapa, en la reacción del carbón con el hidróxido produciendo carbonatos metálicos, hidrógeno y compuestos metálicos de acuerdo con la reacción global (Otowa et al., 1993; Otowa et al., 1997):



Cuando la temperatura es mayor de 700°C existen otro tipo de reacciones que se pueden dar que también consumen carbón. Por un lado, el carbonato que se produce puede evolucionar consumiendo carbón o dando lugar a óxido de potasio según:



A su vez, este óxido de potasio a su vez puede consumir carbón produciendo CO por encima de 800°C (McKee, 1982).



Por otro lado, el potasio metálico en exceso de la reacción 3.14 puede reaccionar con el CO₂ de la reacción 3.17 para producir más K₂O:



Teniendo en cuenta todas estas reacciones, la reacción global queda como:



Según esta estequiometría 336 gramos de KOH reacciona con 48 gramos de carbón, es decir, de por cada gramo de carbón, reaccionan 7 g de KOH, lo cual está de acuerdo con los resultados obtenidos para estos carbones (tabla 3.7).

Muestra	Pérdida de carbón por activación (mg)	masa KOH (mg)	Relación KOH-carbón (gKOH gC ⁻¹)
C215 O0.5	3.4	22.5	6.6
C215 O1	6.6	45	6.8
C215 O2	13.6	90	6.6
C215 O3	20.1	135	6.7
C215 O4	22.9	180	7.9
C215 O6	25	270	10.8
C215 O8	29.2	360	12.3

Tabla 3.7 Datos gravimétricos de la activación.

En general, los ratios de reacción KOH-carbón de la tabla 3.7 son próximos a 7 excepto cuando la relación KOH-carbón toma un valor de 4 o mayor, donde el valor aumenta gradualmente hasta algo más de 12, debido a que hay un exceso de KOH que no reacciona con el carbón, apareciendo en forma de polvo tras la carbonización. El resto de las muestras tienen valores próximos a 7 siendo algo menores debido en parte a que parte del exceso de K₂O que se observa en la ecuación 3.15 podría seguir reaccionando con el carbón ya que por encima de 800°C el K₂O es el único producto que queda después de la reacción (Raymundo-Piñero et al., 2005).

Activación de xerogeles de resina

La figura 3.26 muestra los cambios que morfológicos que se han producido durante la activación de tres xerogeles de resina con diferente tamaño de poro.

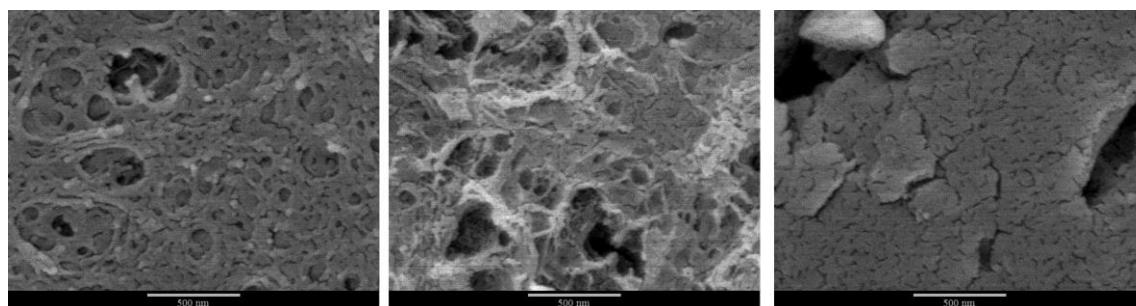


Figura 3.26 Morfología de tres carbones activados por mezcla física: Izquierda C750 K2, centro C330 K2 y C215 K2.

La figura 3.26 muestra la destrucción total de la textura porosa de la resina, al contrario que sucedía en la activación sobre del carbón. No se aprecian las nanopartículas sino agregados grandes con huecos del orden de una micra (probablemente debidos al hueco que deja el polvo de KOH). Esto se debe a que cuando la carbonización y la activación se llevan a cabo simultáneamente en una misma etapa, la reactividad de la resina causa la destrucción de la mayor parte de la

meso/macroporsidad creada durante la síntesis sol-gel mientras que la micoporosidad se desarrolla considerablemente (Zubizarreta et al., 2008).

La tabla 3.8 muestras la densidad y los parámetros texturales de los carbones de originales en relación a los carbones activados con diferentes niveles de activación.

Muestra	ρ (g/cm ³)	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	S_{mic} (m ² g ⁻¹)	V_{mic} (cm ³ g ⁻¹)	S_{ext} (m ² g ⁻¹)	V_{BJH} (cm ³ g ⁻¹)	d_{BJH} (nm)	V_t (cm ³ g ⁻¹)
C750K0	0.72	654	536	0.26	118	0.80	23.1	1.05
C750K0.5	0.89	677	624	0.30	56	0.32	16.9	0.61
C750K1	0.75	999	953	0.46	46	0.26	13.6	0.76
C750K2	0.35	1304	1188	0.58	116	0.50	10.3	1.12
C330K0	0.76	596	383	0.18	213	0.53	10.4	0.72
C330K0.5	0.96	689	617	0.30	71	0.16	7.7	0.50
C330K1	0.73	1014	911	0.44	103	0.25	7.5	0.68
C330K2	0.50	1577	1182	0.58	395	0.74	6.2	1.28
C215K0	0.72	696	368	0.17	328	0.40	6.5	0.54
C215K0.5	0.92	654	547	0.27	107	0.14	5.6	0.42
C215K1	0.69	1057	940	0.46	117	0.18	5.5	0.63
C215K2	0.45	1696	1237	0.60	459	0.63	5.1	1.22

Tabla 3.8 Densidad y parámetros texturales de los carbones activados obtenidos a partir de las resinas orgánicas.

Si nos fijamos en la densidad vemos que inicialmente aumenta hasta que al supera cierto nivel de activación (K1) empieza a caer bruscamente. La activación con KOH supone la reacción del carbono y producción de gases como CO₂ y CO (Hilton et al., 2012); lo cual hace esperar que incluso a bajos niveles de activación haya una pérdida de densidad. El hecho de emplear resina en la activación en lugar de carbones hace que los cambios de densidad que se producen en las muestras activadas no sigan este comportamiento sino que inicialmente aumenta la densidad con el nivel de activación y solo cuando la activación es más agresiva la densidad comienza a ser menor. Este comportamiento es debido a que para bajos niveles de activación (K0.5) existe una destrucción parcial de la mesoporosidad que supone una pérdida de volumen de poro a la vez que se produce un aumento de peso debida a la formación de grupos oxigenados estables que no se desprenden en forma de CO₂ al carbonizar.

El análisis elemental confirma que la ganancia de peso no es debida a una menor perdida de carbón en la carbonización de la resina sino a la formación de grupos funcionales que contienen oxígeno. El contenido de oxígeno es mayor cuanto mayor es el nivel de activación, pasando de valores del 13% en peso para un nivel K0.5 hasta un 27% para un nivel K2. Pero si nos fijamos en los carbones con un nivel de activación mayor K2, observamos que el área externa aumenta y que cuanto mayor área externa del carbón original mayor área final del carbón; de forma que hay una relación entre la textura mesoporosa inicial y el desarrollo de los mesoporos creados por la activación.

Además, para altos niveles de activación existe una relación entre la mesoporosidad inicial del gel y la mesoporosidad del carbón activado (fig. 3.27).

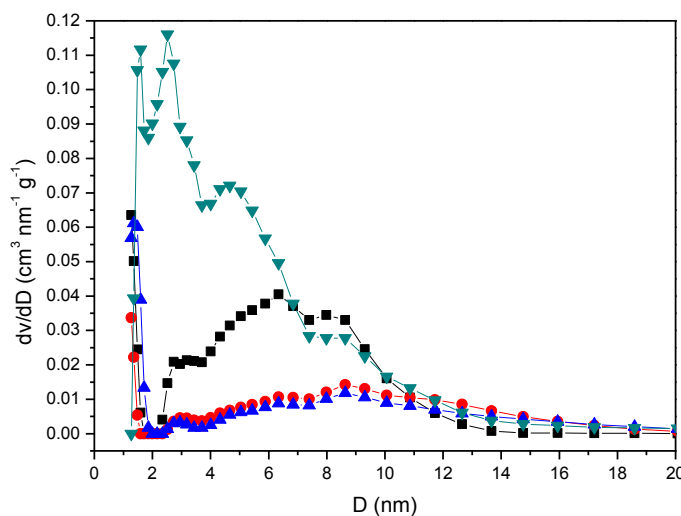


Figura 3.27 Distribución de poros en adsorción para diferentes muestras activadas procedentes del carbón C330: C330 (negro), C330 K0.5 (rojo), C330 K1 (azul), C330 K2 (verde)

La distribución de poros muestra que mientras para bajos niveles de activación (azul y rojo) se destruye la mesoporosidad obtenida en la síntesis, el área que se crea en los carbones con mayor nivel de activación es debida a la presencia de mesoporos del mismo tamaño que tenía una originalmente el carbón sin activar. Parece que el KOH modifica la forma en la que la resina se contrae con lo que una cantidad moderada de agente activante aumenta la contracción, con respecto a una resina no activada, formando mesoporos pequeños y destruyendo los mesoporos que existían en la resina. Adicionalmente, se observa la formación de poros entre 1.5 y 3 nm que es más pronunciada cuanto mayor es el nivel de activación.

Examinando las isotermas de adsorción de la figura 3.28 para diferentes niveles de activación, el bucle de histéresis es mayor cuanto mayor es el nivel de activación.

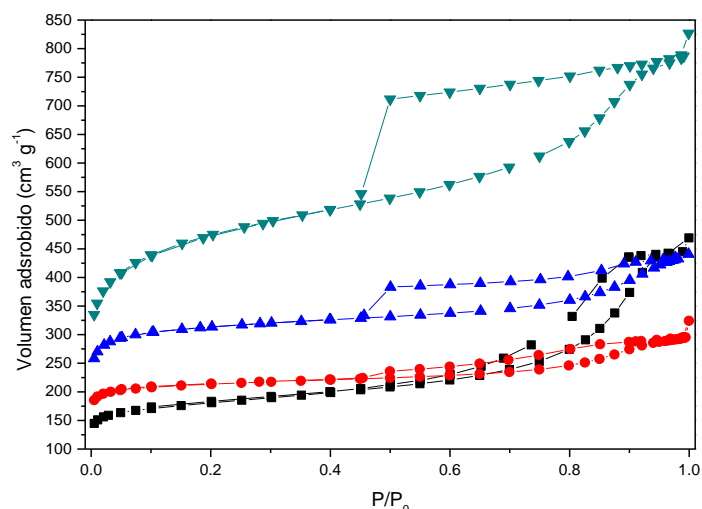


Figura 3.28 Isotermas de adsorción-desorción para diferentes niveles de activación: C330 (negro), C330 K0.5 (rojo), C330 K1 (azul), C330 K2 (verde)

El origen del bucle de histéresis que se observa en la figura 3.28 es debido a la creación de mesoporos menores de 3nm que limitan la salida del gas de los mesoporos mayores de 10 nm. Al aumentar el nivel de activación aumenta el volumen de estos mesoporos de 3nm y a su vez el bucle de histéresis se hace mayor. Textualmente se pasa de tener una porosidad convexa (C330K0) a una porosidad cóncava con menor conectividad de forma que la difusión de un fluido se encuentra controlada por el acceso a los mesoporos mayores (10-15nm) a través poros de menor tamaño. Existe un mayor empaquetamiento de la estructura, debido a una mayor contracción del material, al aumentar la concentración de agente activante.

La aplicación del modelo de Dubinin (ecuación 3.6) a la isoterma de microporos proporciona un valor de superficie de microporos de $753 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y un diámetro medio de 1.57nm. La superficie obtenida por el modelo BET (tabla 3.6) fue de $1182 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; al aplicar la ecuación 3.13, la superficie el área que se obtiene ($914 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) sigue siendo significativamente grande en comparación con la superficie a pesar de ser más próximo al valor obtenido por el modelo de Dubinin.

En cuanto al diámetro, es mayor que el diámetro del carbón no activado a pesar de que la distribución de microporos obtenida por DFT muestra que la activación produce un aumento de la adsorción de microporos que ya existían (figura 3.29):

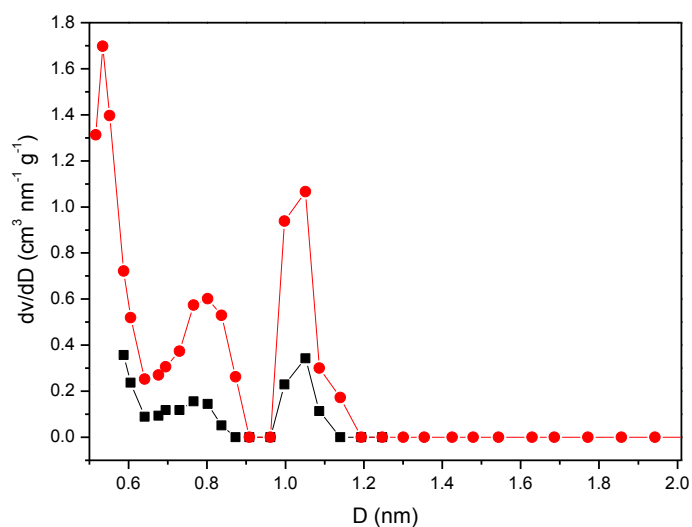


Figura 3.29 Distribución de poros DFT para C330 (negro) y C330K2 (rojo)

La razón de que el tamaño medio de microporo sea de 1.57nm y no existan poros en ese rango, es debida a la formación de poros entre 1.5 y 3nm ya que estos poros hacen mayor el tamaño promedio de microporo.

3.3.3. Xerogeles de carbón con moldes poliméricos

La tabla 3.9 muestra los parámetros de la síntesis, el pH y la variación de la densidad para las muestras estudiadas.

Muestra	R/P (% m)	pH _{polimero}	pH _{final}	ρ (g cm ⁻³)
C46 R/P 2.2	2.2	5.0	4.6	0.24
C54 R/P 2.2	2.2	5.8	5.4	0.36
C57 R/P 2.2	2.2	6.0	5.7	0.54
C58 R/P 2.2	2.2	6.3	5.8	0.64
C61 R/P 2.2	2.2	6.5	6.1	0.73
C63 R/P 4.4	2.2	7.0	6.3	0.76
C55 R/P4.4	4.4	6.0	5.5	0.49
C61 R/P 4.4	4.4	6.8	6.1	0.67

Tabla 3.9 Parámetros de la síntesis y densidad de los carbones

Mientras que pH_{polimero} es el pH al que se llevó la disolución polimérica en cada caso antes de mezclar con la disolución de resorcinol-formaldehído, y el pH_{final} es el que resulta de la mezcla de ambas disoluciones. Al tener el resorcinol un carácter ácido, el pH de la disolución final es siempre menor que el pH de la disolución de polímero. En la tabla se observa que cuando hay una mayor cantidad de resorcinol respecto a

polímero el pH de la disolución final es menor. También se observa como la densidad del material aumenta a medida que aumenta el pH de la disolución precursora, tal como sucedía en los xerogeles de carbón.

Morfología

La ventaja de utilizar moldes mayores de 50nm es que se ha podido discriminar la porosidad que proviene del gel con la porosidad que proviene del polímero. Las micrografías SEM permiten entender el crecimiento que ha dado lugar a las diferentes porosidades en función del pH. Morfológicamente nos podemos encontrar tres escenarios (fig. 3.30).

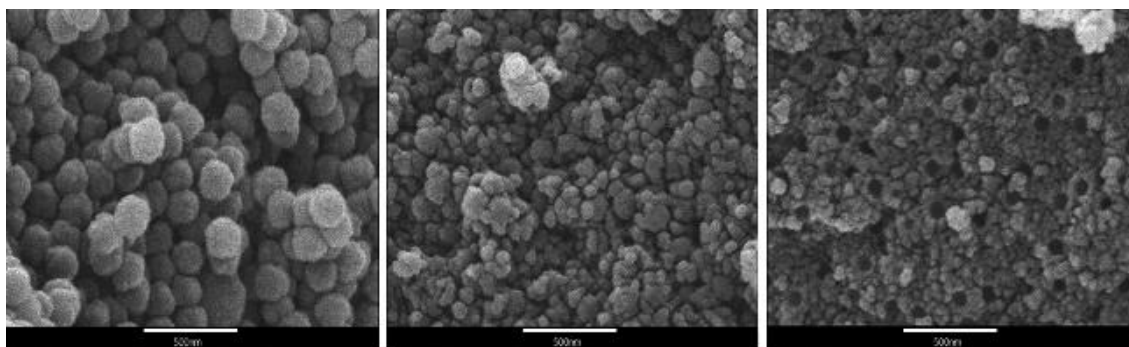


Figura 3.30 Micrografías de las muestras C54 R/P 2.2 (izquierda), C58 R/P 2.2 (centro) y C61 R/P 4.4 (derecha)

Cuando el pH es bajo (C46 R/P 2.2, C54 R/P 2.2 y C55 R/P4.4) se observan poros esféricos creados por el recubrimiento de las esferas de látex debido a que el gel crece a partir de la superficie de las esferas ya que la gelificación a bajo pH es lenta. A medida que aumenta el pH (C57 R/P 2.2, C58 R/P 2.2 y C61 R/P 2.2) la reacción sol-gel es más rápida y, aunque parte del gel crece en la superficie de las esferas de látex, el gel comienza a agregarse formando su estructura característica de nanopartículas agregadas. Cuando el pH alcanza cierto valor (C61 R/P 4.4) no se observan huecos formados por el recubrimiento de esferas sino los huecos que deja el polímero tras ser carbonizado ya que predomina la textura del gel. En los casos donde la esfera se recubre de partículas de gel, existe una disminución del tamaño de poro que deja la esfera de látex al aumentar el pH debido a que hay una mayor contracción de la resina durante el secado.

Caracterización textural

Las medidas texturales se correlacionan con las imágenes obtenidas por SEM al existir también tres tipos de isothermas en función del pH.

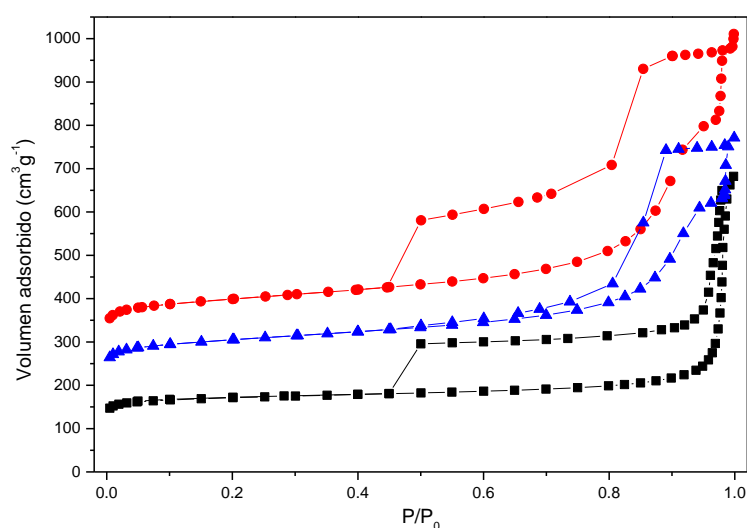


Figura 3.31 Isothermas de adsorción-desorción de las muestras C54 R/P 2.2 (negra), C58 R/P 2.2 (roja, desplazada $200 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) y C61 R/P 4.4 (azul, desplazada $100 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$)

La microporosidad en todos los casos es del mismo orden. En cuanto a la mesoporosidad, en el primer caso solo se observa un subida debida al llenado de un poro que es consecuencia del hueco que deja el molde polimérico tras la carbonización. Al aumentar el pH (roja y azul) se observan dos regiones donde se adsorben nitrógeno, lo cual significa que existe una porosidad bimodal donde un poro es debido a la eliminación del molde (zona de presiones relativa más altas) y el otro lo se crea por la agregación de las nanopartículas de resina (zona de presiones relativa más bajas). Además, se observa que cuando el pH es menor, existe un ciclo de histéresis mayor ya que el acceso a los poros de mayor tamaño (huecos dejados por el polímero) está limitado por los poros que crea la resina al crecer a partir de las esferas de polímero. Esta es la razón por la que en la muestra de mayor pH (C61 R/P4.4) el bucle de histéresis es menor produciéndose y el cierre de este bucle aparece a una presión relativa mayor de 0.45, al contrario en que las otras muestras de mayor pH.

A pesar de presentar tres tipos diferentes de histéresis, los valores de parámetros de mesoporosidad y microporsidad en todas las muestras son muy próximos (tabla 3.10).

Muestra	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	S_{mic} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	V_{mic} ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	S_{ext} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	V_{BJH} ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	V_t ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)
C54 R/P 2.2	555	489	0.24	66	0.82	1.05
C58 R/P 2.2	592	444	0.22	148	1.24	1.45
C61 R/P 4.4	644	480	0.24	154	1.10	1.33

Tabla 3.10 Parámetros texturales de las muestras con polímero más representativas.

Comparado con los carbones de R-F obtenidos sin moldes (tabla 3.3), estos carbones presentan en general menores superficies mesoporosas y mayores volúmenes de poro. Este comportamiento se debe a que los poros que se forman al eliminar los moldes son mayores de 50nm (fig 3.29) dando un volúmenes de adsorción muy grandes a la vez que poca superficie externa. Las distribución de poros calculadas por el modelo DFT permiten evaluar el tamaño de los poros que se crean (fig 3.32).

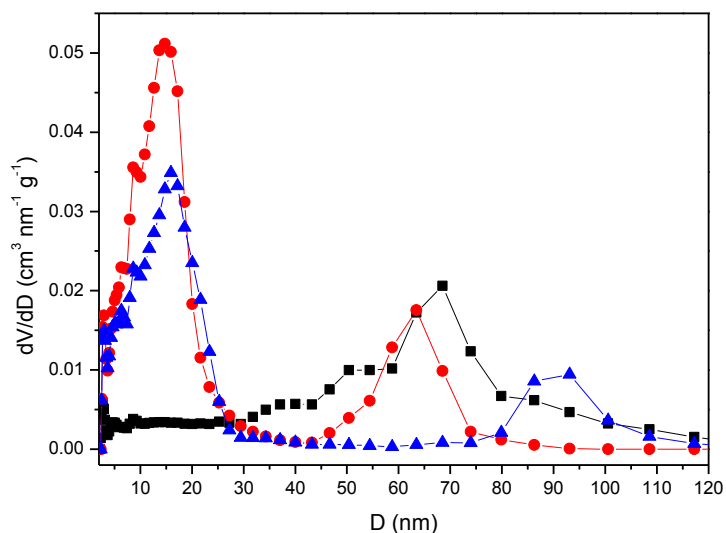


Figura 3.32 Distribución de poros por DFT para las muestras C54 R/P 2.2 (negra), C58 R/P 2.2 (roja) y C61 R/P 4.4 (azul)

En todos los casos existe una porosidad por encima de 50 nm procedente de los macroporos que deja el polímero al carbonizarse. Adicionalmente, la síntesis utilizando un pH mayor de 5.7 produce carbones mesoporosos (rojo y azul) cuya porosidad proviene de la agregación de las nanopartículas de resina. La figura 3.33 revela que en las muestras donde hay una porosidad bimodal el tamaño de poros varían en función del pH como ya sucedía en los xerogeles de carbón obtenidos sin moldes.

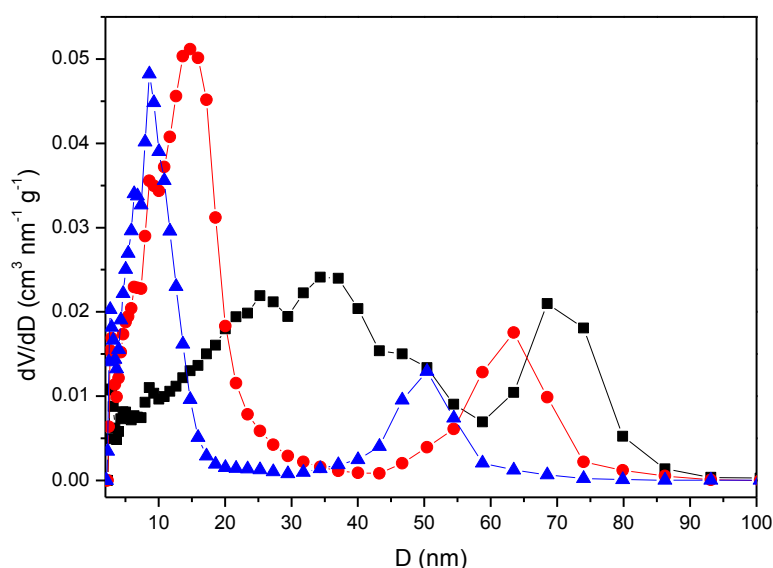


Figura 3.33 Distribución de poros por DFT para las muestras C57 R/P 2.2 (negra), C58 R/P 2.2 (roja) y C61 R/P 2.2 (azul).

El pH modifica tanto el poro de la resina como el poro dejado por el látex, disminuyendo ambos a medida que el pH se hace mayor (negra-roja-azul). La disminución del poro formado por la resina tiene el mismo origen que en las resinas de resorcinol-formaldehído donde el tamaño de las nanopartículas que se forman disminuye al aumentar la cantidad de catalizador. En el caso del poro creado por el molde de látex, la disminución se debe a que la contracción del carbón es mayor al aumentar el pH.

3.4. Conclusiones de la síntesis y formación geles orgánicos y xerogeles de carbón

Se ha presentado un método de preparación de carbón poroso con textura controlada. Este método basado en la síntesis sol-gel y proporciona una ruta relativamente barata y sencilla de producción de carbones porosos con porosidad modulable. Los materiales de carbono pueden ser obtenidos por evaporación del disolvente sin ningún pretratamiento y posterior pirolisis de los geles de resorcinol-formaldehído. La mesoporosidad se crea durante la síntesis y es controlada por las variables fijadas inicialmente siendo la relación R/C la más determinante. Por ello, la síntesis en un intervalo determinado de R/C conduce a un material micromesoporoso con superficies específicas entre 550 y 650 m² g⁻¹ (fig. 3.34) y un volumen de poro total entre 0.4 y 1.40 cm³ g⁻¹.

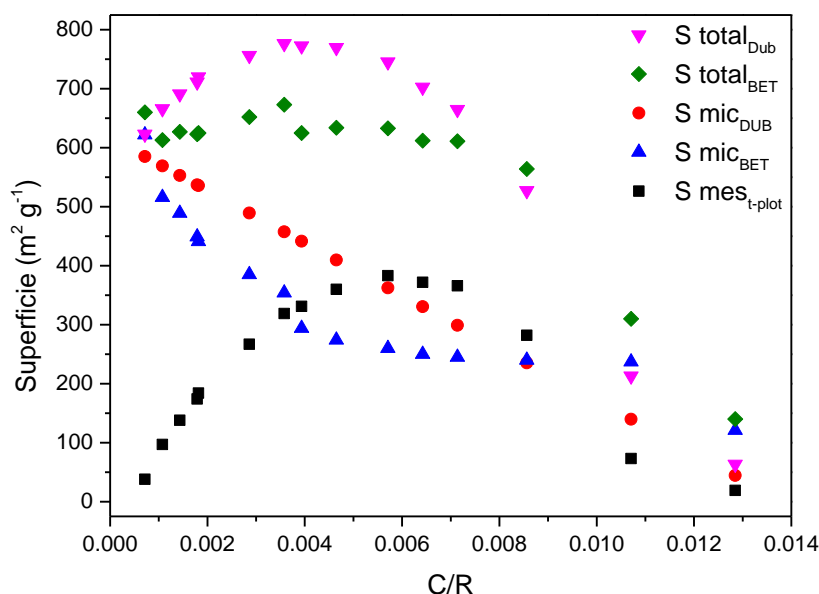


Figura 3.34 Dependencia de la superficie porosa en función de las condiciones iniciales de síntesis.

Cuando el valor de la relación molar R/C es mayor de 1000 nos encontramos con un material micromacroporoso con baja resistencia mecánica, mientras que si R/C toma valores menores el material gana resistencia mecánica a costa de perder macroporosidad. Además de la versatilidad que poseen los xerogeles de carbón procedentes de resinas de resorcinol formaldehído, debido a que se pueden sintetizar controlando su textura porosa, la estructura monolítica, la buena resistencia mecánica y alta superficie específica los hacen atractivos para diversas aplicaciones. Una de las principales desventajas de estos materiales es conseguir que, en términos de coste y tiempo, el proceso de obtención sea competitivo.

La activación de los carbones de resorcinol formaldehído modifica el área BET de nuestros materiales de $600\text{m}^2\text{g}^{-1}$ hasta valores de $1800\text{m}^2\text{g}^{-1}$. Utilizando el método de activación de xerogeles de carbón la mesoporosidad original del gel no es destruida, sino que aumenta de ligera a moderadamente existiendo un aumento importante de la microporosidad. Mientras que la activación sobre las resinas destruye la estructura original del xerogel, la activación sobre el carbón no modifica la textura original del material manteniéndose las nanopartículas de carbón agregadas (fig 3.35).

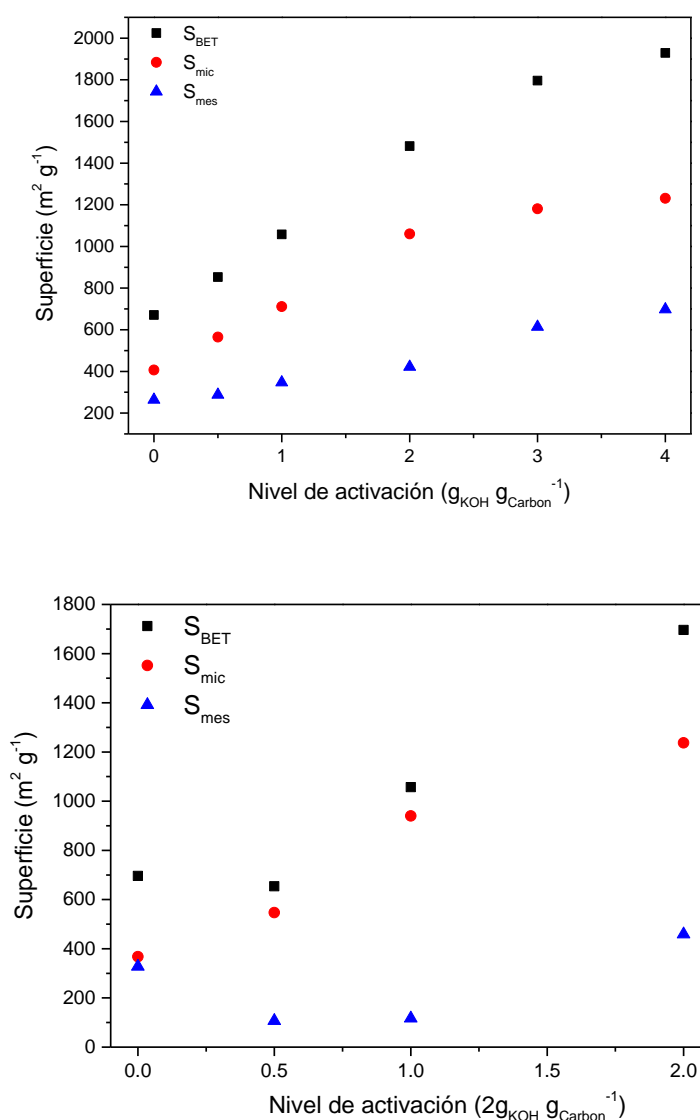


Figura 3.35 Superficie porosa en función del nivel de activación para la muestra C215: activación del xerogel de carbón (arriba), activación del xerogel de resina (abajo).

El ataque del agente activante se produce en los contactos entre granos, que son las zonas donde se concentra mayor cantidad de KOH, abriendo nuevas galerías que dan origen a un 50-100% más volumen de microporos y un aumento moderado de los mesoporos. La ventaja de conservar la textura mesoporosa inicial del material hace que se haya una mejor conexión en los canales porosos lo que supone que la salida de nitrógeno no esté tan impedida como es el caso de la activación de resinas. En la activación por mezcla de KOH con la resina original el efecto de pérdida de conectividad en el material es más pronunciado, destacando un mayor aumento de la microporosidad y mesoporosidad en función de la relación KOH/resina. En cuanto a la mesoporosidad se destruye a valores bajos de activación y aumenta cuando el nivel de activación es moderado o alto. De forma resumida, la activación, tanto xerogeles de

carbón como resinas, implica reacciones químicas sobre el material ya construido que no modifican la textura del material del que proceden.

La producción de resinas de resorcinol formaldehído en presencia de moldes poliméricos crea una porosidad adicional que depende del tamaño del molde. El pH condiciona el crecimiento de la resina pudiendo darse en la superficie de las esferas de polímero o fuera de pudiendo da lugar a materiales de carbón con porosidad bimodal. El pH también condiciona el tamaño de los poros tanto del creado por el molde como el poro creado por la resina, disminuyendo el tamaño del poro en ambos casos cuando el pH es mayor debido que se produce una mayor contracción.

CAPÍTULO IV

RESINAS Y CARBONES DE RESORCINOL FORMALDEHÍDO: APLICACIONES

Este capítulo está dedicado al estudio del comportamiento de los xerogeles de carbón, descritos en el capítulo anterior, en algunas de las aplicaciones donde estos materiales son potenciales candidatos como: captura de CO₂, adsorción y confinamiento de PEO, supercondensadores y baterías de litio-aire.

4.1. Confinamiento de gases

La primera aplicación en la que se ha estudiado la utilidad de los xerogeles de carbón ha sido el confinamiento de diferentes gases para la captura de CO₂. Uno de los principales retos en la captura del CO₂ en los sistemas de generación de energía es la alta penalización energética que tienen los sistemas actuales de captura de CO₂. En el estado actual de la tecnología, los sistemas de post-combustión tienen una menor pérdida energética que en el caso de pre-combustión y oxi-combustión. La principal desventaja de los métodos de post-combustión es que la captura requiere disponer de un equipamiento complejo, ya que se trabaja con grandes flujos de gas, y la presión parcial del gas que se desea capturar y almacenar es muy pequeña. En este trabajo se han investigado estos materiales como candidatos en ciclos de pre-combustión, evaluando los parámetros que influyen en el confinamiento para poder conseguir una estructura óptima que permita la captura selectiva de CO₂ en una mezcla de gases y de esta forma resolver los problemas relacionados con la pérdida energética asociada a la separación.

4.1.1. Introducción

Desde la revolución industrial, la concentración atmosférica de dióxido de carbono ha aumentado cerca de un 35% alcanzando el nivel actual de concentración en la atmósfera de 400ppm (NOAA Earth Research Laboratory, Enero 2015). Es necesario mantener estable la concentración de CO₂ en la atmósfera reduciendo la velocidad de crecimiento, ya que el dióxido de carbono es considerado como uno de los principales responsables del cambio climático (Yang et al., 2008).

La mayor parte de la producción de CO₂ se concentra en las centrales eléctricas que funcionan con combustibles fósiles, ya que éstas son responsables de aproximadamente un tercio de las emisiones de CO₂ (Crowley et al., 2000). Por lo que la captura de CO₂ in situ en estas centrales, para reducir la emisión de este gas a la atmósfera, debería ser uno de los primeros objetivos en la lucha contra las emisiones de CO₂. El principal propósito de la captura de CO₂ es el de confinar una corriente de gas que pueda ser fácilmente transportada a un lugar para su almacenamiento tanto geológico bajo tierra como marítimo en fosas oceánicas (Metz et al., 2005). Adicionalmente, el CO₂ almacenado se puede fijar en forma de carbonatos inorgánicos en un proceso que se conoce como “carbonatación mineral” o también se puede aprovechar en aplicaciones industriales donde el CO₂ tiene utilidad como fluido (recuperación de petróleo, CO₂ supercrítico, carbonatación de bebidas) o como materia prima para la producción de productos químicos que contienen carbono (metanol, ácidos carboxílicos, urea) (Vega et al., 2013) (fig. 4.1).

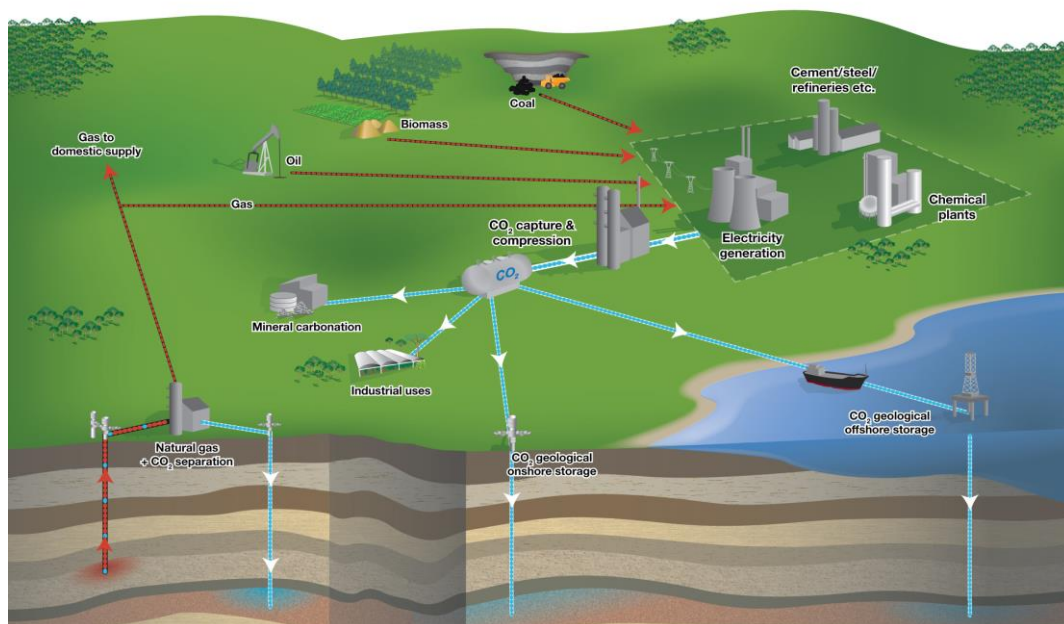


Figura 4.1 Diagrama de captura, almacenamiento y usos del CO₂ (Fuente: CO₂CRC)

En una central eléctrica, el proceso de separación y captura puede llevarse a cabo empleando diferentes metodologías dependiendo del tipo de combustible empleado para alimentarla. Por un lado se puede emplear la captura de CO₂ en procesos de post-combustión que se dan típicamente en las centrales eléctricas tradicionales donde el carbón se emplea directamente como combustible para producir energía. Por otro lado se encuentran las plantas de producción de energía eléctrica donde se obtiene energía empleando gas de síntesis como combustible utilizando el sistema de gasificación integrada en ciclo combinado (IGCC por sus siglas en inglés) para transformar el carbón en gas. En estas plantas la captura de CO₂ se produce en un proceso que se conoce como proceso de pre-combustión ya que la separación y captura se produce antes de la conversión del combustible en energía. La última tecnología donde se está implementando la captura de CO₂ es la combustión con oxígeno gas. Este procedimiento consiste en llevar a cabo la combustión introduciendo oxígeno con un alto grado de pureza lo que facilita la captura de CO₂, ya que evita etapas adicionales de separación.

Captura en Post-combustión.

Este tipo de tecnología de separación y captura de CO₂ se emplea en la combustión de carbón pulverizado. En este proceso de post-combustión, el CO₂ es separado del gas de combustión que contiene NO_x y SO₂ como muestra la figura 4.2.

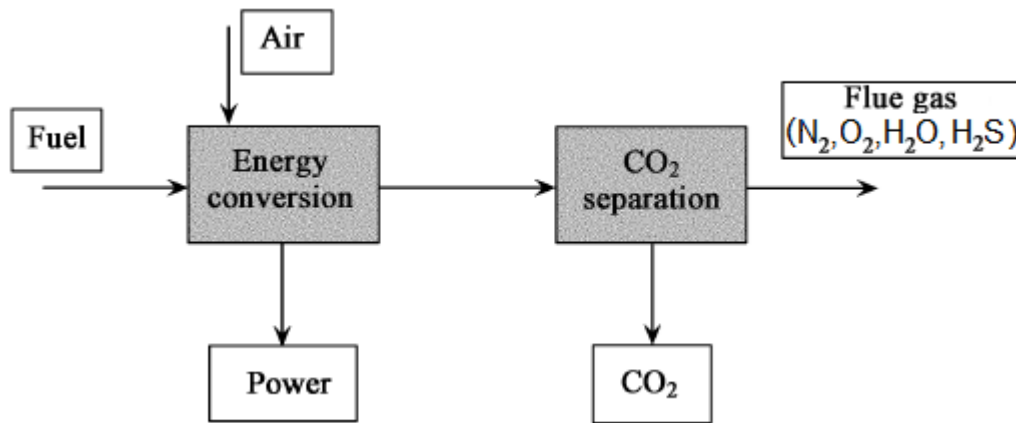


Figura 4.2 Diagrama de captura de CO₂ en un proceso de Post-combustión (Feron et al., 2005)

Una de las ventajas de esta técnica es que produce un flujo de CO₂ con un alto grado de pureza. Debido a que al gas se captura posteriormente a la combustión, la presión de los gases es baja y se necesita una alta selectividad para capturar el CO₂. Esta selectividad se consigue modificando la superficie de los adsorbentes con grupos funcionales nitrogenados que mejoran la captura de CO₂ a bajas presiones (Zhang et al., 2013).

Captura en Pre-combustión.

Utilizando la tecnología IGCC el combustible se transforma en gas de síntesis a través de la gasificación. Para ello, el carbón es molido en forma de granos para posteriormente ser inyectado a un gasificador donde reacciona con oxígeno y vapor de agua. La gasificación oxida solo parcialmente el carbón para producir combustible, por lo que es importante controlar que la cantidad de oxígeno que se suministra no sea muy abundante y de este modo evitar que se produzca una combustión completa. La gasificación, que rompe las moléculas de combustible mediante pirolisis, produce una mezcla de gases que contiene CO, CO₂, H₂ y H₂S. Tras enfriar esta mezcla de gases se elimina el azufre mediante el uso de absorbentes químicos, entonces el CO₂ se puede capturar para separarlo del H₂ de forma que se pueda aprovechar para producir energía, bien alimentando una turbina o en una célula de combustible (fig. 4.3).

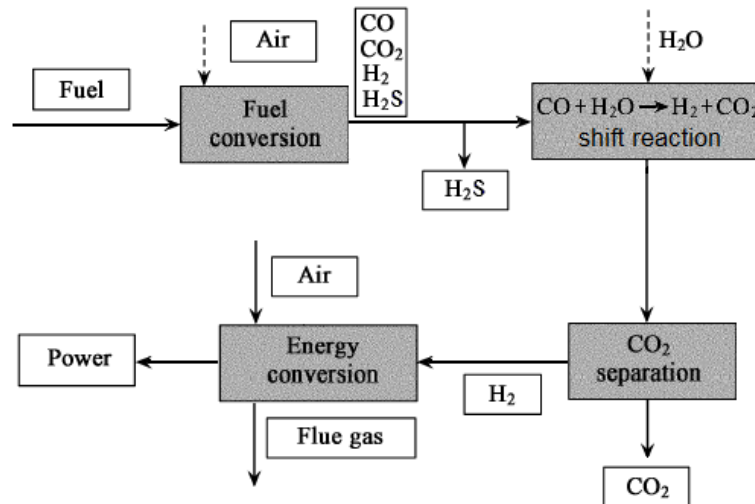


Figura 4.3 Esquema de funcionamiento de una central eléctrica con IGCC. (Feron et al., 2005).

La captura de CO₂ en pre-combustión, dentro de las plantas de IGCC, ofrece la oportunidad de eliminar el CO₂ del gas de combustión antes de quemarlo en la turbina y producir energía. Además, el agua reacciona con el monóxido de carbono para oxidarlo y enriquecer la mezcla CO₂/H₂, consiguiendo un combustible con gran contenido en H₂ y un flujo de CO₂ listo para el almacenamiento. Como la separación se produce previa a la combustión, la presión de la mezcla de gases a la salida del gasificador es relativamente alta tomando valores entre 10 y 15 Bar (García et al., 2013).

Captura en combustión con oxígeno gas (Oxi-combustión).

El objetivo principal del proceso de oxi-combustión consiste quemar el combustible utilizando oxígeno con un alto grado de pureza (95%). Para ello, el O₂ se separa del aire y se mezcla en el convertidor de energía con el combustible que contiene CO₂ concentrado de forma que la combustión tiene lugar en una atmósfera de O₂/CO₂. La ventaja de utilizar en la combustión O₂ con un alto grado de pureza puro es que solo se obtienen como productos de combustión H₂O, CO₂ y SO₂. Tras la eliminación del SO₂ con absorbentes, el gas resultante, que no contiene nitrógeno, está formado por CO₂ y H₂O que son fácilmente separados enfriando la mezcla hasta que se produce la condensación del agua (fig. 4.4).

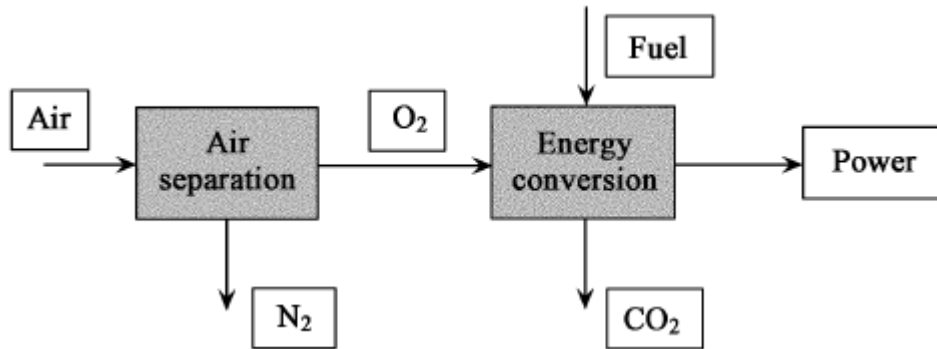


Figura 4.4 Proceso de separación y captura en combustión con oxígeno gas (Feron et al., 2005).

Aplicación de los xerogeles de carbón en la captura de CO₂

La captura en pre-combustión es potencialmente menos cara que la captura en post-combustión. Las centrales eléctricas que aplican la captura de CO₂ por pre-combustión son más eficientes que las centrales que utilizan un proceso de post-combustión para separar y capturar el CO₂ (Yang et al., 2008).

El estado actual de la tecnología de captura de CO₂ en el campo de la pre-combustión está basado en sistemas de adsorbentes como sucede en los procesos Rectisol® (Weiss, 1988) y Selexol® (Chiesa et al., 2005) basados en la adsorción física con disolventes como metanol o una mezcla de dimetiléter con polietilenglicol, respectivamente. Estos procesos presentan varias desventajas relacionadas con el coste energético y la corta vida del adsorbente debido a su degradación con el uso (IEA, International Energy Agency Report. Capturing CO₂, 2007). Por ello, se han propuesto otros métodos para la captura de CO₂ enfocados en la adsorción con adsorbentes sólidos (Figueroa et al., 2008; Drague et al., 2009). La adsorción de CO₂ utilizando adsorbentes sólidos se puede considerar uno de los métodos alternativos más prometedores ya que ofrecen un ahorro de energía mayor comparado con los sistemas basados en absorbentes, especialmente si tenemos en cuenta los costes de compresión (Radosz et al., 2008).

En este contexto, los xerogeles de carbón son candidatos potenciales para la captura de CO₂, especialmente en pre-combustión, donde después de la reacción de desplazamiento por vapor de agua, el CO₂ se encuentra a altas presiones. Debido a que el dióxido de carbono representa una parte importante de la mezcla de gases, se necesitan adsorbentes físicos con funcionalidades básicas débiles, como los xerogeles de carbón, para la captura del CO₂ (Sun et al., 2013). La principal conclusión que se extrae de los resultados de otros trabajos publicados es que cuanto mayor es el área superficial del material, mayor adsorción de gas independientemente del tipo de carbón (Jiménez et al., 2012) o incluso cuando los soportes son de diferente naturaleza (Youn et al., 2011).

Por ello, el objetivo de este trabajo ha sido el estudio de una serie de xerogeles de carbón basados en resinas de resorcinol-formaldehído como potenciales adsorbentes

en pre-combustión, analizado los efectos de la textura en la carga de CO₂ que puede ser confinado en condiciones experimentales de pre-combustión. Para ello se han medido isothermas de adsorción de CO₂, H₂ y N₂ a alta presión para determinar la selectividad de los adsorbentes en cada uno de los gases y poder evaluar la capacidad de estos de separar mezclas de CO₂/H₂/N₂.

4.1.2. Parte experimental

Las isothermas de adsorción de CO₂, H₂ y N₂ a alta presión se realizaron en el Departamento de Ingeniería Medioambiental de la Universidad de Nottingham (Reino Unido). Estas medidas se llevaron a cabo utilizando un analizador volumétrico de alta presión modelo HPVA-100. Para cada medida se pesaron entre 0.15 y 0.3 gramos de muestra en un portamuestras que consistía en un contenedor cilíndrico de acero que tras introducir la muestra fue sellado. Las isothermas de adsorción se realizaron a 25 y a 40°C, pero previamente se secaron a alto vacío durante 15 horas a 120°C para eliminar la humedad. Adicionalmente se realizaron medidas a 25°C sin un tratamiento previo de secado para evaluar el efecto de la humedad en las muestras. Tras introducir la muestra en el cilindro sellado, éste se transfiere al puerto de análisis del instrumento para realizar las isothermas de adsorción desde presión atmosférica hasta 40 Bar.

4.1.3. Resultados

A continuación, se mostraran los principales resultados obtenidos del estudio del confinamiento de los diferentes gases de forma individual y se evaluará la capacidad que tienen estos materiales de separar mezclas de gases como sucede en la industria de la energía eléctrica.

Isothermas de adsorción de CO₂

La capacidad de adsorción de CO₂ de los carbones es dependiente de las condiciones de desgasificación y de la temperatura como muestra la figura 4.5, mostrando una mayor adsorción las muestras secadas a vacío y medidas a 25°C.

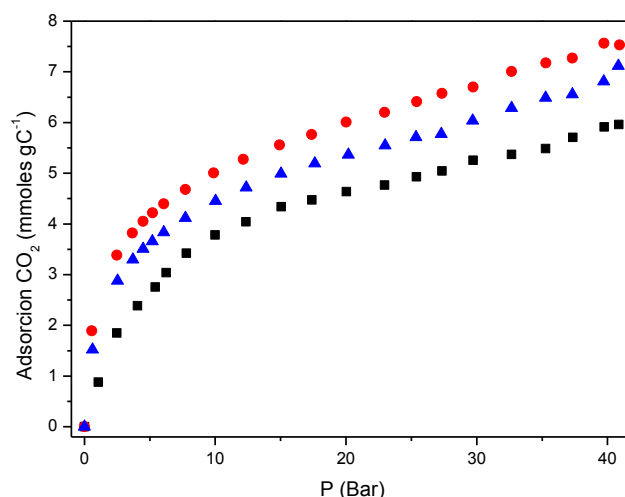


Figura 4.5 Isotermas de adsorción de CO₂ para la muestra C330: medida a 25°C sin pretratamiento, (negro), medida a 25°C tratada (rojo) y 40°C tratada (azul).

Cuando hay humedad en las muestras (fig. 4.4 negro), la adsorción es menor debido a que los poros están ocupados parcialmente de forma que el CO₂ compite con el agua por los centros de adsorción activos. En el caso de los carbones medidas a 25° y 40°C, la mayor adsorción se produce a menores temperaturas (Bérnard et al., 2001) como es de esperar en un proceso de fisisorción exotérmico. Esto se debe a que la capacidad de adsorción disminuye con un aumento de la temperatura al desplazar el equilibrio de adsorción-desorción (Plaza et al., 2009). Este desplazamiento conlleva un mayor número de moléculas en fase gaseosa de forma que la fracción de superficie ocupada será menor.

La tabla 4.1 muestra que, salvo alguna excepción, prácticamente todas las muestras siguen la tendencia descrita anteriormente.

Carbón	Sin secar. 25°C (mmol g ⁻¹)			Secas. 25°C (mmol g ⁻¹)			Secas. 40°C (mmol g ⁻¹)		
P (Bar)	1	20	40	1	20	40	1	20	40
C1000	1.04	4.44	4.91	2.13	5.42	5.58	1.73	5.08	5.55
C750	1.20	4.84	7.51	1.85	5.49	6.19	1.52	4.99	5.78
C600	0.95	4.72	5.36	1.72	5.89	6.72	1.44	5.23	5.90
C500	1.39	4.82	6.61	1.88	5.70	7.23	1.52	5.05	6.09
C370	1.14	4.86	6.28	1.85	5.90	7.61	1.49	5.28	6.44
C330	0.88	4.64	5.97	1.90	6.01	7.52	1.52	5.33	7.02
C230	1.06	4.57	5.87	1.65	5.67	6.97	1.33	4.88	5.85
C125	0.79	3.57	4.15	1.53	4.78	5.9	1.23	4.11	5.07

Tabla 4.1 Variación de la cantidad adsorbida en función de la presión, a diferentes temperaturas y diferentes pretratamientos.

La tabla revela que tan solo la muestra C750 tiene una mayor adsorción cuando la muestra no se ha secado, además está mayor adsorción solo aparece a altas presiones. Teniendo en cuenta que a presiones más altas la adsorción se debe a los poros de mayor tamaño, este efecto es debido a que el gran volumen de mesoporos que posee esta muestra es capaz de compensar la menor adsorción de CO₂ que se produce a bajas presiones debida a la humedad presente en la muestra.

Los carbones activados que se muestran en la literatura, medidos a 25°C y 1 Bar, desarrollan capacidades de adsorción de CO₂ entre 1.5 y 3 mmoles g⁻¹ (Samanta et al., 2012; Martin et al., 2011). Estos resultados de adsorción parecen mayores a los obtenidos debido a que se trata de carbones activados que tienen superficies entre 1000 y 1300 m² g⁻¹. Si realizamos la comparación, a presiones bajas (1 Bar), en términos de superficie la capacidad de los carbones activados es de 1.5-2.0 μmol m⁻² frente a los 2.5-3.5 μmol m⁻² de los xerogeles de carbón que muestra la tabla 4.1. En cuanto a los valores obtenidos a 40 Bar para las muestras secas medidas a 25°C, se alcanzan en torno 9-10 μmol m⁻². La adsorción en los carbones estudiados es algo mayor que la que se obtiene para algunos carbones activados (5-6 μmol m⁻²) (Martin et al., 2011) o para carbones obtenidos a partir de zeolitas que poseen 7.5 μmol m⁻² (Zhang et al., 2013). Al realizar la comparación con carbones que también tienen un origen fenólico (Youn et al., 2011) se comprueba que las capacidades de adsorción por unidad de superficie de 8-9 μmol m⁻² que se publican en la literatura son muy próximas a los 9-10 μmol m⁻² que se han obtenido experimentalmente en este trabajo. Las buenas prestaciones de estos xerogeles de carbón pueden tener su origen en la textura de estos materiales. La porosidad formada por la agregación de nanopartículas fusionadas favorece la adsorción, especialmente a mayores presiones como se demostrará más adelante.

Los datos experimentales de adsorción en equilibrio del gas puro se correlacionaron con varios modelos que se describen a continuación. Una de las ecuaciones más utilizadas para el estudio de la adsorción de un gas en un sólido es la de Langmuir. Esta ecuación está basada en un modelo el cual describe fundamentalmente la adsorción en monocapa suponiendo una superficie ideal totalmente homogénea, donde la adsorción está localizada en la superficie del sólido y todos los centros de adsorción son energéticamente equivalentes:

$$q = q_s \frac{bP}{1 + bP} \quad (4.1)$$

Donde q representa la concentración de la especie que se adsorbe, q_s la capacidad de saturación y b es una constante de afinidad b adsorbente-adsorbato. Este último parámetro de afinidad es dependiente de la temperatura según la ecuación de Arrhenius con los parámetros A y B que corresponden al factor pre-exponencial y el calor de adsorción isostérico, respectivamente:

$$B = Ae^{-\left(\frac{B}{RT}\right)} \quad (4.2)$$

En realidad, la adsorción en sólidos reales es un proceso heterogéneo, debido a que los sólidos presentan estructuras superficiales porosas más o menos complejas, que raramente satisfacen las suposiciones de la ecuación de Langmuir (Rouquerol et al., 1999). Esta heterogeneidad es característica de la afinidad entre el adsorbente y el adsorbato más que de la superficie del sólido en sí (García et al., 2013). De hecho, si observamos la figura 4.5 se concluye que la forma de las isothermas que tienen las muestras no sigue el modelo de Langmuir (Langmuir, 1916; Langmuir, 1918), como habitualmente se describe en los trabajos que utilizan carbones como adsorbentes de CO₂ (Drague et al., 2009). El origen de este comportamiento se debe a que no se alcanza un punto de saturación, algo que sucede en la mayoría de los trabajos reportados. Las razón de ello es que en la mayoría de los trabajos se trata de materiales fundamentalmente microporosos con un bajo porcentaje de mesoporosidad (Martin et al., 2012; Jiménez et al., 2012; Sun et al., 2013) donde los centros son prácticamente energéticamente equivalentes. Este hecho se confirma cuando se observa que tan solo la muestra C1000, que tiene un alto porcentaje de microporosidad, se ajusta al modelo de Langmuir. Por ello se han desarrollado exitosamente diferentes ecuaciones empíricas para describir las isothermas de adsorción de algunos sistemas como se describen a continuación.

Quizás una de las ecuaciones empleadas más populares es la ecuación de Freundlich (Freundlich, 1926).

$$\theta = k_F P^n \quad (4.3)$$

Donde θ es relación entre la masa del adsorbato y la masa del adsorbente, k_F y n son los parámetros de ajuste que son constantes mayores que 1 y P es la presión del gas en equilibrio. De acuerdo con esta ecuación la representación de $\ln\theta$ frente a $\ln P$ debe dar un comportamiento lineal.

En general, los carbones activados muestran isothermas que obedecen a la ecuación de Freundlich en un rango medio de presiones (Brunauer, 1945), pero a altas presiones y bajas temperaturas el modelo comienza a fallar en parte porque la isoterma de Freundlich no da lugar a un valor limite de θ cuando P tiende a infinito. Esta es la razón por la que se suelen utilizar ajustes que son una combinación de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich y mejoran el ajuste de los resultados experimentales a altas presiones. Una de ellas es la ecuación de Sips (Sips, 1948):

$$q = q_s \frac{(bP)^{1/t}}{[1 + (bP)^{1/t}]} \quad (4.4)$$

Al igual que en la ecuación 4.1, q representa la concentración de la especie que se adsorbe, q_s la capacidad de saturación, b tiene relación con la afinidad de adsorción del adsorbato en el adsorbente correspondiendo en parte con la k de Langmuir (Do, 1998). El parámetro t depende de la temperatura y da cuenta de la heterogeneidad del sistema

de forma que cuanto menor es el valor de t más heterogéneo es el sistema (Saha et al., 2011) y cuando vale 1 el modelo se reduce a la ecuación de Langmuir. La ecuación 4.4 se aplica como la ecuación de Freundlich generalizada en isothermas de adsorción donde la ocupación es debida a la existencia de centros de adsorción que poseen diferente energía.

Otra ecuación relacionada que es frecuentemente utilizada para este tipo de medidas de adsorción (Gance et al., 1992), es la isoterma de Toth (Tóth 1971) que tiene la ventaja, frente a la ecuación de Sips, de que en el límite donde P tiende a cero la ecuación se reduce a la ley de Henry:

$$q = q_s \frac{bP}{[1 + (bP)^t]^{1/t}} \quad (4.5)$$

Los parámetros tienen el mismo significado que en la ecuación de Sips.

Aunque la ecuación de Toth fue originalmente propuesta para adsorción en monocapa, la ecuación posee un rango de aplicación mayor para definir isothermas de adsorción tipo I (Rudzinski et al., 1992).

En el caso de las isothermas de adsorción de CO_2 que se han obtenido no se ajustan ni a la ecuación de Sips, ni a la de Toth; pero si se ajustan a la de Freundlich. Las isothermas ajustadas a la ecuación de Freundlich de los materiales más representativos se muestran en la gráfica 4.6.

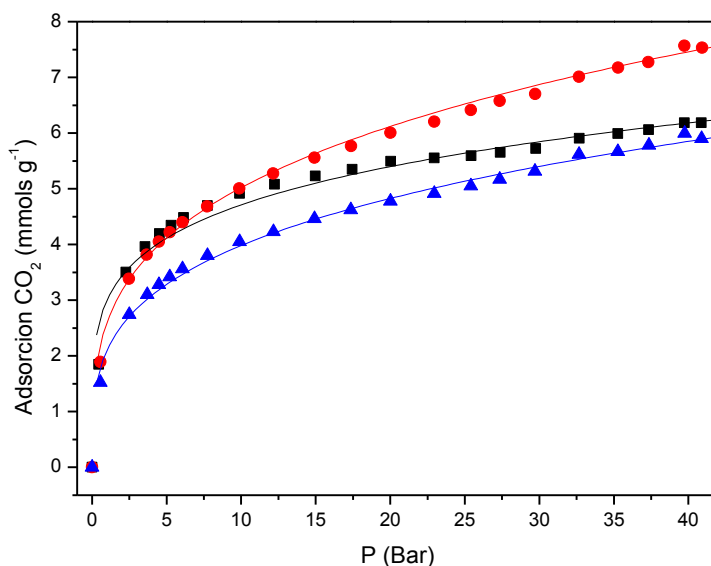


Figura 4.6. Isothermas de adsorción ajustadas según la ecuación de Freundlich.

La razón de que los puntos se ajusten a la ecuación de Freundlich es que en estos materiales la adsorción es debida a que existen centros de adsorción con diferentes energías de adsorción. En este caso los mesoporos y los microporos tienen diferentes

energías de adsorción de forma que el adsorbato tiene una mayor afinidad por estos últimos. Los parámetros ajustados se muestran en la tabla 4.2

Muestra	$k_F (\text{Bar}^{-1/n})$	n
C1000	3.4	6.7
C750	3.0	5.1
C600	3.0	4.5
C500	2.9	4.8
C350	2.7	4.1
C330	2.6	3.5
C230	2.5	3.6
C125	2.1	3.6

Tabla 4.2 Parámetros obtenidos tras el ajuste de los puntos experimentales a la ecuación de Freundlich.

Los parámetros que se muestran en la tabla muestran un aumento de k_F cuanto mayor es el porcentaje de microporosidad debido a que hay una mayor afinidad por el adsorbente.

Como la información que estos parámetros proporcionan sobre los carbones estudiados es limitada, es necesario utilizar un modelo que permita describir las isothermas de adsorción en términos similares a los de Langmuir, como son el llenado máximo y la constante de afinidad del adsorbato por el adsorbente. Si observamos la forma que poseen las isothermas de todos los carbones estudiados, se puede concluir que existen hay dos comportamientos diferentes a altas y bajas presiones que son debidas a dos procesos de adsorción independientes en función del tamaño de los poros que están adsorbiendo.

Para analizar las isothermas de la gráfica 4.5, se toma la ecuación general de Langmuir para varios entornos de adsorción de forma que la ecuación es el sumatorio de todos centros de diferente energía que contribuyen a la adsorción. En nuestro caso truncamos el sumatorio a dos procesos y suponiendo que éstos son independientes se llega a (García et al., 2013):

$$q = \sum \frac{q_{Si} k_i P}{1 + k_i P} = \frac{K_{mic} P}{1 + k_{mic} P} + \frac{K_{mes} P}{1 + k_{mes} P} \quad (4.6)$$

Donde $K_i = q_{Si} k_i$. Esta ecuación se puede simplificar ya que a las presiones estudiadas el denominador de la parte de los mesoporos es próximo a 1, como señala la no saturación de la isoterma experimental.

$$q \approx \frac{q_{S_{mic}} k_{mic} P}{1 + k_{mic} P} + K_{mes} P \quad (4.7)$$

Se trata de una ecuación con tres parámetros que se desconocen (q_{Smic} , k_{mic} y K_{mes}), pero teniendo en cuenta que cuando la presión es muy alta el denominador del término de los microporos es mucho mayor que uno se puede realizar un ajuste a altas presiones como el de la ecuación 4.8:

$$q \approx q_{\text{Smic}} + K_{\text{mes}}P \quad (4.8)$$

De este ajuste se obtiene el parámetro K_{mes} de forma que la resta de la parte lineal en a la ecuación global (ec. 4.7) permite hacer un ajuste a la ecuación de Langmuir. En forma linealizada queda como:

$$(q - K_{\text{mes}}P)^{-1} = \frac{1}{q_{\text{Smic}}} + \frac{1}{q_{\text{Smic}}k_{\text{mic}}} \quad (4.9)$$

La figura 4.7 muestra el ajuste de la ecuación según el modelo propuesto y los puntos experimentales para tres muestras secadas a vacío y medidas a 25°C.

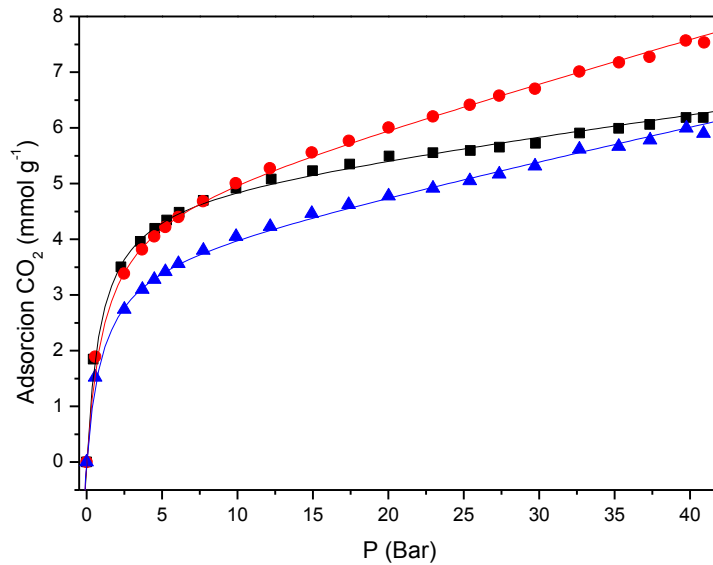


Figura 4.7 Ajuste de las isotermas de adsorción de CO₂ para muestras secadas a vacío y medidas a 25°C: C750 (negro), C330 (rojo) y C125 (azul).

Como muestra la figura 4.7, el ajuste de la ecuación 4.7 está de acuerdo con los puntos que se obtienen experimentalmente. Tras realizar el análisis a todas muestras se obtienen los parámetros de la ecuación 4.7 como se muestran en la tabla la tabla 4.3.

Muestra	$q_{S_{mic}}$ (mmol CO ₂ g ⁻¹)	k_{mic} (Bar ⁻¹)	K_{mic} (mmol CO ₂ g ⁻¹ Bar ⁻¹)	K_{mes} (mmol CO ₂ g ⁻¹ Bar ⁻¹)
C1000	5.44	0.87	4.73	0.005
C750	4.70	1.05	4.93	0.036
C600	5.05	0.85	4.29	0.042
C500	4.62	0.93	4.30	0.039
C350	4.34	1.10	4.77	0.059
C330	4.48	0.87	3.90	0.076
C230	4.37	0.80	3.49	0.065
C125	3.58	0.94	3.36	0.059

Tabla 4.3 Parámetros obtenidos por el ajuste de la ecuación 4.7 y el ajuste lineal a altas presiones (ec. 4.8).

La tabla 4.3 muestra que la afinidad de adsorción del gas por los microporos es mayor que por los mesoporos, lo que se refleja en las constantes K_{mic} que son en torno a dos órdenes de magnitud mayor respecto a K_{mes} . Además se observa que los valores de k_{mic} son prácticamente iguales mientras que los valores. Si nos fijamos en la variación de K_{mes} , observamos que la tendencia general es a aumentar cuanto menor es diámetro de los mesoporos. En el caso de k_{mic} apenas varía ya que prácticamente todas las muestras tienen la misma distribución de microporos como se mostraba en la distribución de microporos por DFT (fig. 3.16) en el capítulo 3.

Los valores $q_{S_{mic}}$ obtenidos aumentan a medida que la superficie microporosa es mayor (Plaza et al., 2009) como muestra la figura 4.8.

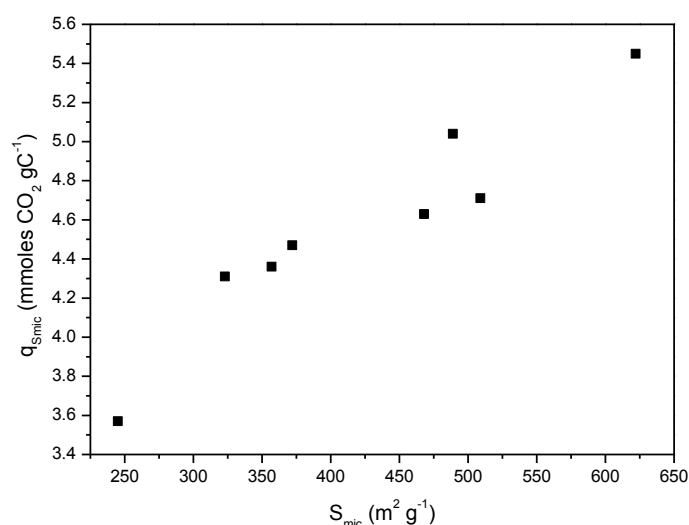


Figura. 4.8 Carga de la monocapa frente al área microporosa de los materiales.

La gráfica 4.8 revela que hay una fuerte dependencia entre la adsorción en la zona de baja presiones de la isoterma, y el porcentaje de microporosidad de la muestra.

Por otro lado se aprecia que la muestra con menor microporosidad se desvía del comportamiento general que tienen el resto de los carbones. Esto se debe a que, como se señalaba en el capítulo 3, en esta muestra el nivel de fusión de las nanopartículas que conforman el xerogel es considerable y la porosidad tiene una menor conectividad que para el resto de las muestras estudiadas. Además, el diámetro medio de microporo aumenta de forma que disminuye la interacción del CO_2 con el sustrato.

En general los resultados de la figura 4.8 están por encima de los reportados donde se obtienen capacidades similares de 3.5 a 6.0 $\mu\text{moles CO}_2 \text{ m}^{-2}$ (Drague et al., 2009) y entre 5.0 y 6.0 $\mu\text{moles CO}_2 \text{ m}^{-2}$ (Martin et al., 2012) frente a los 6-9 $\mu\text{moles CO}_2 \text{ m}^{-2}$ que se obtienen para nuestros materiales a altas presiones. Cuando la comparación se realiza sobre carbones que también son de origen fenólico y poseen superficies similares a los carbones estudiados (Sun et al., 2013), nos encontramos con capacidades de 2-3.5 $\mu\text{moles CO}_2 \text{ m}^{-2}$. Sin embargo, Jiménez et al., trabajan con un carbón amorfo comercial con una superficie BET similar que posee una adsorción de hasta 16 $\mu\text{moles CO}_2 \text{ m}^{-2}$, medida en la mismas condiciones que se han obtenido los resultados de la figura 4.7 (Jiménez et al., 2012). Esta mayor adsorción se puede deber a que, a pesar de tener una superficie similar, el porcentaje de microporosidad en estos carbones es considerablemente mayor que en los carbones que se presentan en este trabajo.

Para optimizar la adsorción de CO_2 habría que aumentar la superficie porosa de los materiales, centrándose especialmente en los microporos ya que le confieren mayor afinidad a las moléculas adsorbidas y por lo tanto la posibilidad de ser adsorbidas en los mismos a más bajas presiones que la necesarias para adsorberse en los poros de mayor tamaño. Esto se observa ya que su constante de adsorción, que es proporcional a la exponencial de la entalpía de adsorción del adsorbato en el adsorbente, es mayor en los microporos, por lo que una energía de adsorción elevada implica un valor de k alto. Esto se debe a que en los microporos la interacción de la molécula de gas con la pared es mayor porque éstos tienen tamaños más próximos al tamaño de la molécula.

Isotermas de adsorción de N_2

A pesar de que los materiales presentan una menor adsorción de N_2 en las mismas condiciones que el CO_2 , la forma de la isoterma de adsorción es la misma. Por ello, los resultados experimentales se han analizado en base al modelo de la ecuación 4.7 como se muestra en la siguiente figura:

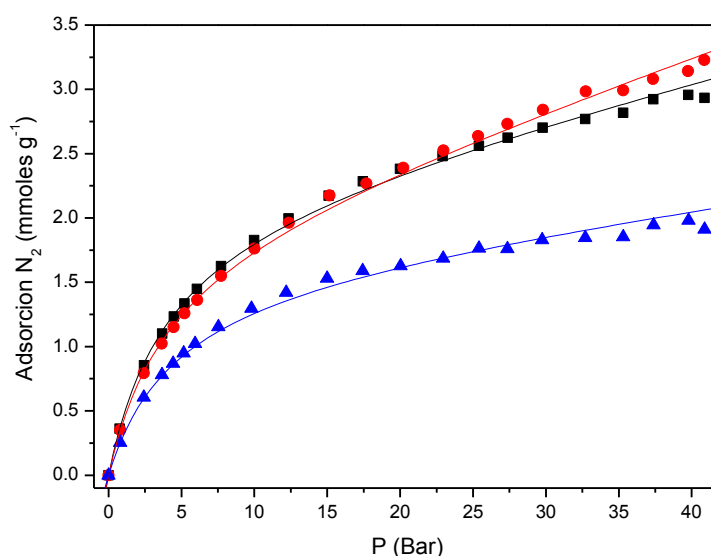


Figura 4.9 Ajuste de las isotermas de adsorción de N₂ para muestras secadas a vacío y medidas a 25°C: C750 (negro), C330 (rojo) y C125 (azul).

La razón de que la adsorción del N₂ sea menor es debida a que el CO₂ presenta mayores interacciones con la pared del carbón por tener un carácter de ácido de Lewis (Gracia et al., 2013) débil lo cual se manifiesta en los parámetros de afinidad que se muestran a continuación:

Muestra	$q_{S_{mic}}$ (mmol CO ₂ g ⁻¹)	k_{mic} (Bar ⁻¹)	$K_{mes} 10^1$ (mmol CO ₂ g ⁻¹ Bar ⁻¹)
C1000	2.50	0.22	0.023
C750	2.13	0.25	0.028
C600	2.08	0.23	0.034
C500	2.04	0.24	0.028
C350	2.01	0.21	0.025
C330	1.89	0.25	0.038
C230	1.72	0.25	0.036
C125	1.61	0.22	0.015

Tabla 4.4 Parámetros obtenidos ajuste las isotermas de adsorción de N₂ a la ecuación 4.7.

Se observa que las constantes de afinidad microporosas (k_{mic}) del N₂, comparadas con las del CO₂, son cuatro veces menores (tabla 4.3). Además, la tabla muestra nuevamente, como sucedía con la adsorción de CO₂, que cuanto mayor es la microporosidad del carbón, mayor es la adsorción de gas.

Isotermas de adsorción de H_2

La capacidad de adsorción de H_2 de los carbones es notablemente menor que en el caso del CO_2 y como para este gas la adsorción es independiente del tamaño de poro (Trinh et al., 2015), sigue un comportamiento lineal respecto a la presión como muestra el ajuste de la figura 4.10.

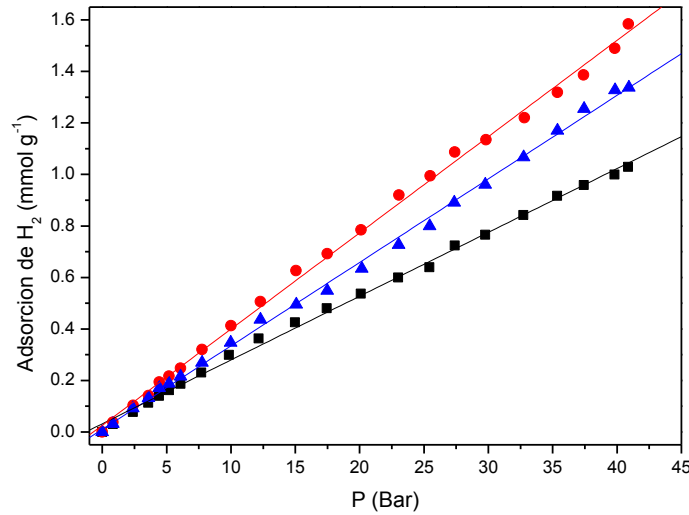


Figura 4.10 Ajuste lineal de las isotermas de adsorción de N_2 para muestras secadas a vacío y medidas a $25^\circ C$: C750 (negro), C330 (rojo) y C125 (azul).

Este comportamiento se debe a que a bajas presiones y altas temperaturas, las isotermas de adsorción son linealmente dependientes con la presión (Bottani, et al., 1994). El motivo deriva de que la constante de adsorción disminuye al aumentar la temperatura (ec. 4.10).

$$k = K e^{-\left(\frac{E}{RT}\right)} \quad (4.10)$$

Donde el factor pre-exponencial K es igual a la relación entre los coeficientes de adsorción y desorción característicos de un sistema gas-sólido, E es la energía de adsorción, R es la constante universal de los gases y T es la temperatura absoluta (Rouquerol et al., 1999). En el caso del hidrógeno, a temperatura ambiente la relación E/RT (ec. 4.10), que refleja la afinidad del H_2 por el carbón con la temperatura, es suficientemente pequeña como para que la ecuación de Langmuir se reduzca a 4.11 en el rango de presiones estudiadas:

$$q = \frac{q_s k P}{1 + k P} \approx q_s k P \quad (4.11)$$

Si utilizamos el modelo de Langmuir para obtener información sobre la interacción del gas con el carbón según la ecuación 4.11, los valores que se obtienen del ajuste no siguen una tendencia clara con la porosidad. Los resultados no permiten realizar un análisis comparativo de la adsorción frente a la porosidad porque se necesitan más puntos a mayores presiones, ya que los datos experimentales solo definen la región lineal de la isoterma. Solo por debajo de 193°K el comportamiento, en estos intervalos de presión, comienza a ser el de una isoterma tipo Langmuir y empieza a aparecer el máximo característico que tiene lugar cuando la densidad del gas no confinado aumenta más rápido que la densidad del gas adsorbido (Bérnard et al., 2001).

A continuación se presentan las isothermas de adsorción a 25°C de una mezcla de los tres gases CO₂/H₂/N₂ en una proporción 44/66/10, correspondiente a las condiciones típicas de trabajo en una central eléctrica (García et al., 2013), desde presión atmosférica hasta 40 Bar. La representación se ha obtenido de las isothermas individuales sin considerar el efecto de competición entre gases sobre la adsorción.

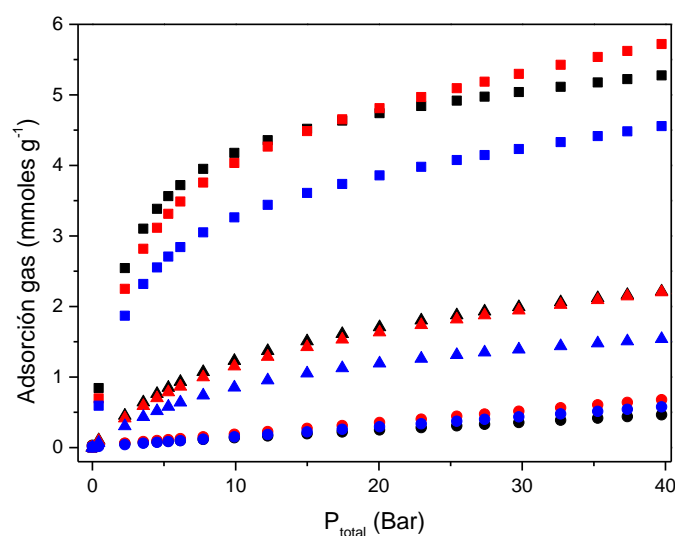


Figura 4.11 Comparación de las isothermas de adsorción de CO₂ (cuadrados), N₂ (triángulos) y H₂ (círculos) para muestras secadas a vacío y medidas a 25°C: C750 (negro), C330 (rojo) y C125 (azul).

La forma de las isothermas sugiere que las interacciones adsorbato-adsorbente son diferentes para cada uno de los gases. La cantidad de CO₂ que admiten los carbones es notablemente mayor que la cantidad de N₂ y de H₂ a las presiones de trabajo. Aunque en general todos los adsorbentes de carbón muestran selectividad de CO₂ frente a H₂ y N₂, las muestras C1000 y C750 tienen un codo más pronunciado permitiéndose alcanzar la carga de máxima CO₂ a menores presiones relativas y consiguiendo una mayor especificidad para adsorber CO₂.

La selectividad para adsorber del CO_2 en función de la presión se evaluó calculando la fracción que representa el CO_2 en la mezcla de gases (figura 4.12):

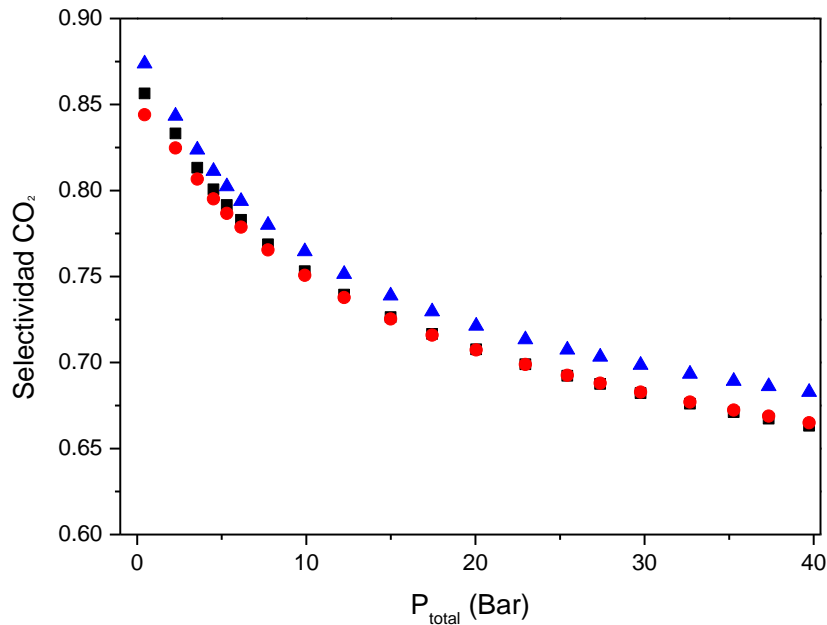


Figura 4.12 Selectividad de adsorción CO_2 en la mezcla en función de la presión

La selectividad de adsorción decrece con la presión total (Trinh et al., 2015) y además, ésta no tiene una fuerte dependencia con el tamaño de poro que poseen los diferentes carbones (Trinh et al., 2013).

De los resultados obtenidos se puede inferir que en la captura de CO_2 en pre-combustión son más interesantes los materiales microporosos ya que la interacción con el CO_2 , a menores presiones, es más fuerte que en los materiales con un mayor porcentaje de mesoporosidad. De esta forma, la carga máxima CO_2 que se puede almacenar se da a menores presiones donde las cantidades de N_2 y H_2 que se adsorben son muy pobres, pudiendo separar de forma selectiva el CO_2 del N_2 y el H_2 en una mezcla de gases.

4.2. Adsorción y confinamiento de PEO en xerogeles de resina y de carbón

Los polímeros confinados en espacios nanométricos muestran un comportamiento inesperado y diferente al que tienen en estado libre. El sólo hecho de reducir el espacio a tamaños comparables a las dimensiones de las cadenas macromoleculares, suele dar lugar a un material con propiedades físicas diferentes a la del polímero de partida, en el cual la conformación de la cadena y el movimiento macromolecular (global) y segmental (local) son seriamente afectados (Alcoutlabi et al., 2005). El confinamiento no tiene un efecto únicamente de origen geométrico, sino que las interacciones superficiales entre el polímero y la superficie de confinamiento, ejercen un papel fundamental en las propiedades finales del polímero. Es por ello, que seleccionar o diseñar un sistema modelo para el estudio de polímeros en estado confinado no es trivial. Ambos efectos, confinamiento geométrico e interacciones superficiales, estarán presentes en todos los materiales que se estudien bajo confinamiento (Barroso et al., 2014).

En general, el fenómeno de confinamiento puede ser en una dimensión (1D), dos dimensiones (2D) y tres dimensiones (3D), como es el caso de películas delgadas, lamelas y gotas, respectivamente (Richert, 2011). También puede ser duro, como el confinamiento en vidrios porosos, o blando, cuando el medio confinante es menos viscoso que el material confinado. Puede ser regular o aleatorio, como en plantillas porosas o soluciones poliméricas, respectivamente. Para una geometría determinada, la superficie puede ser modificada químicamente para, por ejemplo, cambiar el comportamiento de hidrofílico a hidrofóbico. Así, se pueden modificar las propiedades de adhesión a la superficie, polaridad del material que se confina, etc.

Conociendo los diferentes tipos de confinamiento que se pueden estudiar, se puede comprobar que existe una gran variedad de sistemas que se pueden preparar y por lo tanto estudiar, desde un punto de vista fundamental. Algunos de estos trabajos se enfocan además en aplicaciones prácticas. Por ejemplo, el confinamiento en las arcillas ocurre en 2D, en espacios interlaminares comprendidos entre 1 y 2 nm. Las arcillas contienen iones Na^+ y Li^+ que afectan a la dinámica del polímero confinado. En el caso del confinamiento de poli(óxido de etileno) (PEO) se ha observado que en función del espaciado y del tipo de interacción superficial, se puede inhibir su cristalización y transición vítrea. Gracias a este efecto y debido a que la movilidad iónica es mayor en el PEO amorfo que en el PEO cristalino, estos materiales han sido evaluados como electrolitos sólidos para baterías de litio (Ruiz, 1993; Lewandowski et al., 2001).

Otro ejemplo muy significativo es la obtención de películas delgadas con permeabilidad controlada al oxígeno mediante el simple confinamiento de láminas de PEO de diferente espesor (8 nm - 3.6 μm) entre láminas de poli(etileno-co-ácido acrílico), o sea, vía confinamiento 2D (Wang et al., 2009). Mediante el confinamiento, se consiguió cambiar la orientación de las lamelas cristalinas de PEO reduciendo así la permeabilidad al oxígeno del material multicapa resultante. Este es un ejemplo muy

simple, pero muy importante, de cómo se pueden manipular los materiales a través del confinamiento para optimizar una propiedad determinada.

El PEO ha sido un polímero muy estudiado en condiciones de confinamiento como por ejemplo intercalado en vidrios porosos (Grüll et al., 2001), membranas de óxido de aluminio (Maiz, et al., 2012; Martín et al., 2010), óxido de grafito (Barroso et al., 2011), así como adsorbido en la superficie de nanopartículas de sílice (Madathingal et al., 2011). En todos estos sistemas se observaron cambios en las propiedades físicas del PEO, ya sea en la T_g , en la T_m , o en ambas.

En un intento por comprender la influencia del confinamiento, se estudió el efecto de la porosidad, utilizando como soportes materiales porosos de carbón, en las propiedades físicas (transición vítrea, cristalización, y conformaciones de cadena) del PEO intercalado. Como la estructura y las propiedades texturales del soporte original condicionan en gran medida el tipo de confinamiento del polímero en el soporte, la capacidad de modular la porosidad de estos materiales ofrece la ventaja de poder estudiar la dinámica del polímero en una amplia gama de poros que se encuentran en la escala nanométrica.

Este trabajo se ha realizado en colaboración con el grupo de polímeros y materia blanda de la UPV. Los resultados del estudio del PEO en estos soportes de carbón, mostraron la supresión total de la cristalización y el ensanchamiento de la transición vítrea (Barroso et al., 2013; Barroso et al., 2014). Además, se discute la relación de estos efectos con el confinamiento del PEO, que se produce tanto en los poros formados por las nanopartículas como en la superficie externa de las partículas.

4.2.1. Introducción

Aunque desde de los años 80 ya existían trabajos que comenzaron a observar cambios en la T_g en algunos sistemas confinados tales como copolímeros de bloque (Tyagi et al., 1988; Guar et al., 1980), polímeros semicristalinos (Cheng et al., 1987) o en la formación de microemulsiones vítreas (Angell et al., 1984), no fue hasta 1991 que Jackson y McKenna (Jackson et al., 1991) identificaron que la reducción de la temperatura de transición vítrea es debida a efectos relacionados con la escala de tamaño en la que se producía el confinamiento del polímero.

Como el desplazamiento en la T_g no estaba adecuadamente explicado por las teorías convencionales utilizadas hasta la fecha, surgieron numerosos trabajos donde se analizaba el cambio de la T_g asociado al confinamiento. En ellos se estudiaron películas de polímeros ultrafinas y se obtuvieron resultados muy diferentes en función de las condiciones experimentales de trabajo. Por un lado, para películas finas de poliestireno libre se observaba una gran disminución de la T_g (Forrest et al., 1996), mientras que para películas poliméricas delgadas confinadas en soportes (Keddie et al., 1994) se observa una menor disminución e incluso un aumento de la T_g . Estas discrepancias parecen debidas al tipo de interacción que se puede dar entre el sustrato y la película de polímero. Posteriores simulaciones moleculares sobre películas poliméricas confinadas en poros de escala nanométrica, demostraron que existen interacciones entre la pared y el polímero confinado. Estas interacciones determinan el desplazamiento de la T_g con

respecto al polímero libre, pudiéndose dar un desplazamiento a menor o mayor T_g que el polímero libre, confirmandose los resultados de los estudio de polímeros confinados realizados hasta la fecha (Varnik et al., 2002).

La importancia del estudio de confinamiento de polímeros radica en que, una mejor comprensión de las causas de la alteración de propiedades dinámicas del polímero, como son a temperatura de transición vítrea (T_g) o el punto de fusión (T_m), permiten actuar sobre las variables que condicionan la dinámica. Todo ello es de gran utilidad en posibles aplicaciones ya que el diseño y la fabricación de capas de polímero ultrafinas está aumentando en importancia debido al rápido desarrollo de la nanotecnología. Por ejemplo, el hecho de poder confinar PEO reduciendo al espacio de confinamiento al mínimo (nanómetros), permite modificar la cristalinidad y la forma del crecimiento lamelar. Estos efectos de confinamiento son de gran interés en aplicaciones para la preparación de filmes con permeabilidad al oxígeno controlada (Wang et al., 2009).

Transiciones de primer orden

Una transición de primer orden es aquella en la que existe una discontinuidad de la primera derivada de la función de la energía libre, G . Se caracteriza por la existencia de un calor latente donde el sistema absorbe o libera una cantidad de energía (G. Jaeger, 1998).

Aunque no está establecido exhaustivamente, las transiciones de primer orden asociadas al punto de fusión del polímero libre difieren de las obtenidas cuando se encuentra confinado en soportes porosos (Jackson et al., 1990). Los resultados del estudio de los efectos de tamaño en polímeros muestran un decaimiento del punto de fusión (T_m) en función del tamaño del polímero cristalizado (Bassett et al., 1974). Se observa una tendencia lineal entre el inverso del espesor del cristal y T_m (Forrest et al., 1996; Keddie et al., 1994) que es consistente con la ecuación de Gibbs–Thomson (J. W. Gibbs, 1928; W. Thomson, 1871) que predice una relación lineal entre la caída de T_m y la inversa del diámetro de poro.

$$\Delta T_m = T_m - T_m(d) = \frac{4\sigma_{sl} T_m}{d\Delta H_f \rho_s} \quad (4.12)$$

Donde σ_{sl} es la energía superficial de la interfase sólido-líquido, T_m es el punto de fusión del polímero libre, $T_m(d)$ es el punto de fusión de las cristales confinados dentro en un poro de diámetro d , ΔH_f es la entalpía de fusión del polímero libre y ρ_s es la densidad del sólido. Esta relación se usa frecuentemente para describir la variación de la temperatura de fusión de pequeños cristales en nanoporos suponiendo que éstos tienen forma cilíndrica (Alcoutlabi et al., 2005).

Transiciones de segundo orden

En cuanto a los efectos de tamaño de confinamiento en la transición vítrea, la forma de esta transición termodinámica es similar a las de segundo orden. La temperatura de transición vítrea para polímeros confinados en geometrías en poros de tamaño nanométrico es diferente con respecto a la geometría de los polímeros libres (Forrest et al, 1996; Keddie et al., 1994). Uno de los efectos más sorprendentes observados en los estudios es la variación de la T_g , la cual no es fácil de explicar según los conocimientos actuales en este área. Las consideraciones de la teoría de la entropía configuracional de la transición vítrea (Gibbs et al., 1958) implican que la T_g debería experimentar siempre un aumento para los materiales confinados en poros nanométricos ya que el confinamiento disminuye la entropía. Pero por otro lado, la misma teoría predice que hay una disminución de la densidad del material confinado que provocaría una disminución en la T_g .

Por lo tanto, solamente el estudio y observación de diferentes polímeros confinados en escala nanométrica ofrece la posibilidad de analizar aumento o disminución de la T_g y lograr una mejor comprensión del fenómeno de transición vítrea.

4.2.2. Síntesis del material compuesto

Para poder entender como varían las propiedades de los polímeros confinados es necesario estudiar el comportamiento fisicoquímico de estos materiales. En este trabajo se ha estudiado el confinamiento de PEO en estructuras porosas tanto de xerogeles de resinas de resorcinol-formaldehído (R) como xerogeles de carbón (C). El protocolo de obtención de los materiales compuestos R-PEO y C-PEO se describe a continuación.

Se mezcló 1 gramo de PEO por gramo de soporte en 40mL de agua destilada. La mezcla se deja agitar durante 15 días para asegurar el llenado de las galerías por difusión de las cadenas de polímero en las cavidades de forma que se alcance el equilibrio entre la disolución y el carbón. El material compuesto formado se lava y filtra repetidas veces con el fin de eliminar el exceso de PEO que haya podido quedar en la superficie del soporte. Finalmente se procede al secado a 80°C y a vacío durante 24 horas para finalmente almacenarlo a temperatura ambiente.

4.2.3 Caracterización química

La determinación de la masa de PEO en los xerogeles de resina y carbón se realizó por análisis termogravimétrico en un Q500 TA Instruments. La muestra fue calentada a 800°C a una velocidad de 10°C min⁻¹ bajo un flujo de nitrógeno 60mL min⁻¹. La siguiente tabla muestra el porcentaje de PEO en el material compuesto de varios xerogeles de carbón y un xerogel de resina.

Muestra	% PEO
C750	20
C330	19
C230	19
C125	12
C100	3
R230	26

Tabla 4.5 Adsorción de PEO en xerogeles de carbón y de resina.

La cantidad de PEO del material compuesto fue calculada del análisis del residuo que deja el material compuesto a 650°C teniendo en cuenta que las pérdidas por debajo de 150°C son debidas a humedad en la muestra. Si comparamos estos valores con los valores de la tabla 3.3 observamos que la tendencia es que la mayor o menor adsorción de PEO en xerogeles de carbón depende fundamentalmente de la superficie BET total que éstos poseen. En el caso de las resinas existe una mayor cantidad de PEO adsorbida en comparación con los carbones a pesar de que la superficie BET es menor, debido a la alta afinidad superficial del polímero en las resinas por la existencia de un mayor contenido de oxígeno. La presencia de estos grupos polares en la superficie favorece la adsorción del polímero por interacciones fuertes de hidrógeno entre el oxígeno del PEO y grupos hidroxilo de las resinas (Barroso et al., 2013).

Para comprobar que en estas condiciones de síntesis se ha alcanzado la carga máxima que el carbón acepta se realizó la isoterma de adsorción de PEO a temperatura ambiente y se ajustó al modelo de Langmuir (ecuación 4.13) (Langmuir, 1916) (Langmuir, 1918).

$$\left(\frac{m_{PEO}}{m_c}\right)^{-1} = \frac{1}{x_m} + \frac{1}{x_m k} \frac{1}{[PEO]_{eq}} \quad (4.13)$$

Donde m_{PEO}/m_c es la cantidad de PEO en el material compuesto por gramo de carbón, x_m es la máxima carga de PEO en el material compuesto por gramo de carbón, $[PEO]_{eq}$ es la concentración de PEO que hay en la disolución en el equilibrio y k es la constante de adsorción de Langmuir, que es mayor cuanto mayor es la afinidad el PEO por el carbón y menor esa la temperatura. La figura 4.13 muestra los valores obtenidos para una de las muestras, junto con el ajuste de la ecuación de Langmuir.

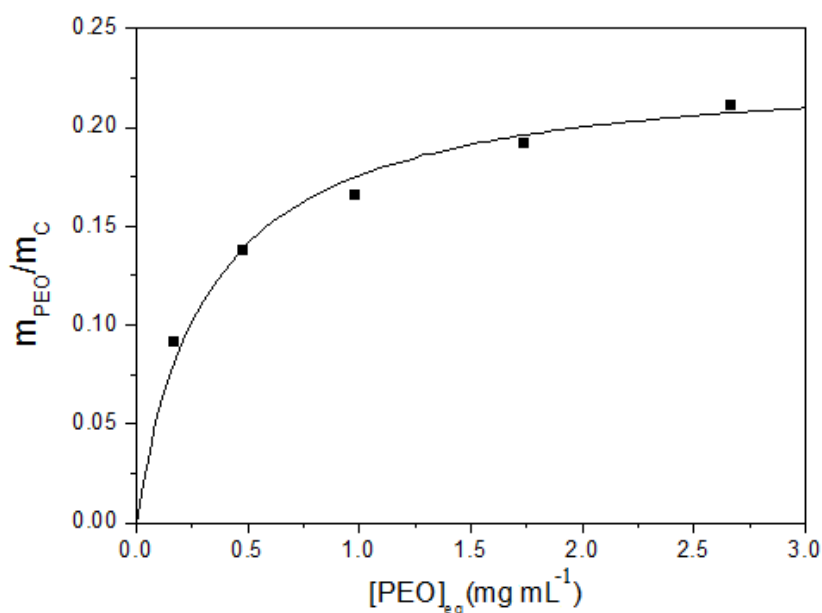


Figura 4.13 Isoterma de adsorción de PEO en el carbón C230 a temperatura ambiente.

Ajustando los datos a la ecuación 4.13 se obtiene una constante de adsorción k de 3 mL mg⁻¹ y un valor de saturación de 0.237 gramos de PEO por gramo de carbón, que se traduce en un 19.2% sobre el material compuesto. Si comparamos este valor con los obtenidos para toda la serie de xerogeles de carbón (19%) se puede afirmar que en todos los casos se ha alcanzado la saturación. Otra forma de asegurarse de que se ha obtenido el material compuesto por encima del valor de saturación es considerando la concentración de inicial utilizada de 1 gramo de PEO por gramo de soporte. Para un gramo de carbón se adsorberían 0.240 mg de PEO y quedarían en equilibrio 760 mg de PEO en 40 mililitros de disolución, lo que corresponde a una concentración de PEO en equilibrio de 19 mg mL⁻¹. Comparando esta concentración con las de la figura 4.13 se observa que las condiciones en las que se ha obtenido el material compuesto se encuentran notablemente por encima del punto de saturación.

4.2.4 Caracterización textural y morfológica

Al igual que en el caso de los xerogeles de carbón y de resina la caracterización morfológica y textural de los materiales compuestos con PEO se llevó a cabo por microscopía electrónica de barrido e isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno, respectivamente. Los equipos y metodologías de análisis empleados fueron los mismos que los utilizados en la caracterización de los soportes.

Las imágenes SEM de los soportes, tanto de la resina (figura 4.14a) como del carbón (Figura 4.14b) antes y después de introducir el PEO se muestran en la siguiente figura:

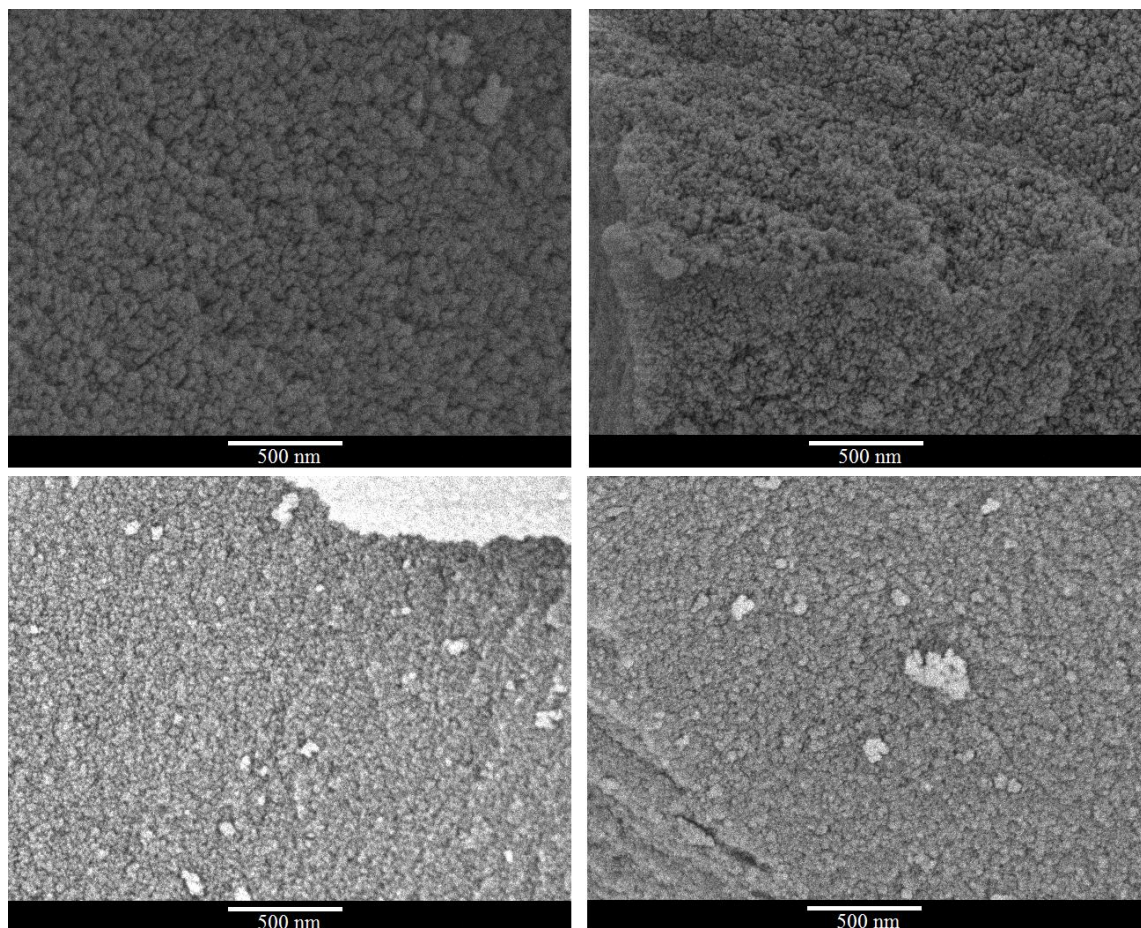


Figura 4.14 Imágenes SEM de xerogeles de resinas y de carbón con PEO. Arriba: R230 (izquierda) y R230-PEO (derecha). Abajo: C230 (izquierda) y C230-PEO (derecha)

La introducción de PEO en la matriz porosa de los materiales no modifica la estructura del soporte manteniéndose la textura granular original de estos materiales. Tanto en la resina como en el carbón no se observa la presencia de PEO en la superficie del sustrato lo que sugiere que la fase del PEO está fundamentalmente dentro de los poros del material. Si éstas existieran, se deberían poder distinguir en las imágenes por la presencia de dos fases. En la figura 4.15 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los materiales compuestos. Estas isotermas confirman que la introducción de PEO en ambos soportes no modifica el tipo de isoterma de adsorción y por lo tanto el tipo de porosidad.

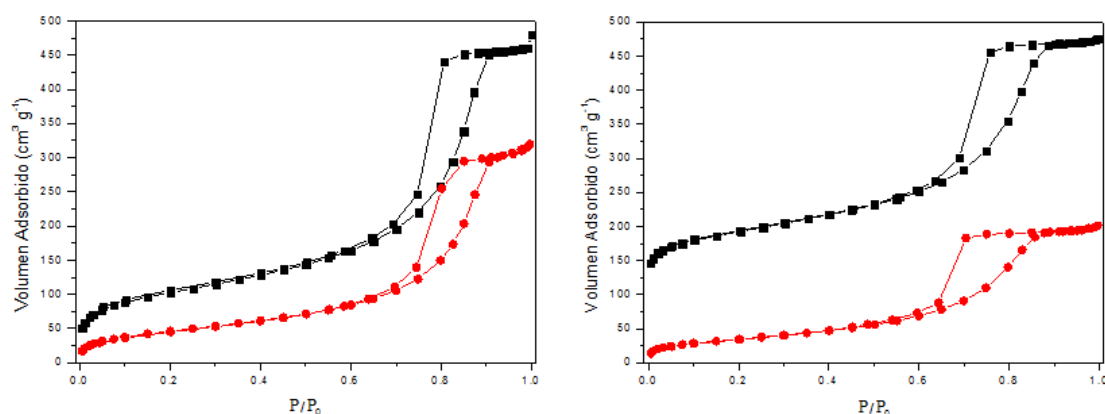


Figura 4.15 Isothermas de adsorción de xerogeles de resina y carbón antes y después de la adsorción de PEO en los poros. Izquierda: R230 (negro) y R230-PEO (rojo). Derecha: C230 (negro) y C230-PEO (rojo).

A pesar de que en ambos casos no ha cambiado el tipo de isoterma, manteniéndose la forma de la isoterma tipo IV, existen algunas diferencias entre el soporte antes y después de adsorber PEO en los poros. En los dos casos, existe una menor adsorción de nitrógeno debida al taponamiento de poros por parte del PEO. Las pérdidas de volumen adsorbido son de 150 y 300 cm³ g⁻¹ STP en el xerogel de resina y de carbón, respectivamente. En el caso del xerogel de carbón, que originalmente tiene una microporosidad desarrollada, la introducción de PEO conduce a la pérdida total de microporos que se manifiesta como la desaparición de la subida inicial de volumen adsorbido a bajas presiones relativas (figura 4.15 derecha).

Los datos texturales correspondientes a las isothermas de la figura 4.15 se muestran en la tabla 4.6. Los datos texturales dependientes de la masa se muestran normalizados respecto a la masa total de material compuesto. En el caso de las muestras que contienen PEO se incluyen adicionalmente entre paréntesis los valores normalizados respecto a la masa de soporte.

Muestra	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	S_{mic} (m ² g ⁻¹)	V_{mic} (cm ³ g ⁻¹)	S_{mes} (m ² g ⁻¹)	d_{BJH} (nm)	V_{BJH} (cm ³ g ⁻¹)	V_t (cm ³ g ⁻¹)
R230	363	7	0.00	355	9.3	0.69	0.74
R230- PEO	171 (230)	6 (8)	0.00	165 (222)	10.6	0.47 (0.63)	0.48 (0.65)
C230	641	291	0.13	350	7.7	0.55	0.68
C230- PEO	127 (155)	1	0.00	126 (154)	8.0	0.30 (0.36)	0.31 (0.38)

Tabla 4.6 Parámetros texturales de la resina R230 y el carbón C230 tras la introducción de PEO.

La tabla muestra que la adsorción de PEO está acompañada por cambios muy significativos en los parámetros texturales de ambos soportes. En el caso de la resina con PEO el área BET se reduce de 363 a 171 m² g⁻¹ y para el caso del carbón las pérdidas son significativamente mayores pasando de 641 a 127 m² g⁻¹ a pesar de que la carga de PEO es menor. La disminución de superficie en ambos soportes es consistente con el confinamiento del PEO en los mesoporos y microporos, que conlleva una disminución de la superficie accesible para la fisisorción de nitrógeno.

Como se desprendía de la figura 4.15 existe una desaparición de la microporosidad, debido a que el PEO ocupa los microporos o bloquea el acceso del nitrógeno a estos poros menores de 2 nanómetros. La pérdida de superficie, tanto mesoporosa como microporosa, va acompañada por una pérdida de volumen de poro (V_{mes} y V_{mic}). Si tomamos los valores del xerogel de carbón comprobaremos que la reducción del volumen de mesoporo debida al confinamiento de PEO es de 0.19 cm³ por gramo de soporte. Este volumen es muy similar al porcentaje de PEO confinado ya que se adsorben 0.237 g de PEO que, teniendo en cuenta que la densidad del polímero es de 1.13 g cm⁻³, corresponden a 0.21 cm³. Sin embargo, el volumen de 0.02 cm³ de PEO restante no está próximo al volumen de 0.13 cm³ de microporos que pierde el soporte al introducir el polímero. Por esta razón, parece razonable pensar que el PEO restante se encuentra adsorbido sobre la superficie obstruyendo la microporosidad. El volumen al que el nitrógeno no es accesible no se corresponde con el volumen que tendría que ocupar el PEO que se adsorbe. La figura 4.16 ilustra de forma esquemática las posibilidades que tiene el polímero para incorporarse al soporte.



Figura 4.16 Confinamiento de PEO en carbón. En rojo se muestra el polímero confinado en los mesoporos.

La figura muestra que la pérdida parcial de volumen de mesoporo es debida a la ocupación por parte del polímero. Mientras que en el caso de los microporos, la pérdida de volumen está asociada al taponamiento de las bocas de los canales microporosos por adsorción de polímero en la superficie, bloqueando el acceso del nitrógeno. Esto se debe a que el tamaño del polímero es demasiado grande para poder penetrar en los microporos.

En el caso de la adsorción de polímero en las resinas, solamente se pierde un volumen de 0.06 cm^3 por la incorporación del polímero en el soporte. Este valor es significativamente menor que los 0.31 cm^3 correspondientes a un 26% de PEO en el material compuesto. Esto implica que la mayor parte del PEO se encuentra en los granos sin prácticamente ocupar los mesoporos, y como no existe microporosidad el confinamiento se da principalmente por la adsorción del polímero en la superficie de las partículas. Además, se observa que la incorporación del polímero por adsorción a la superficie de las nanopartículas se da en mayor medida que en el caso de los xerogeles de carbón, porque, como se mencionó en el capítulo 3, la presencia de grupos polares oxigenados en la superficie de las resinas favorece la adsorción del polímero en la matriz.

La variación de la distribución de mesoporos en diferentes xerogeles de carbón ayuda a entender el mecanismo de confinamiento del PEO. Tal como muestra la figura 4.17, en función del tamaño de mesoporo existen tres posibles escenarios.

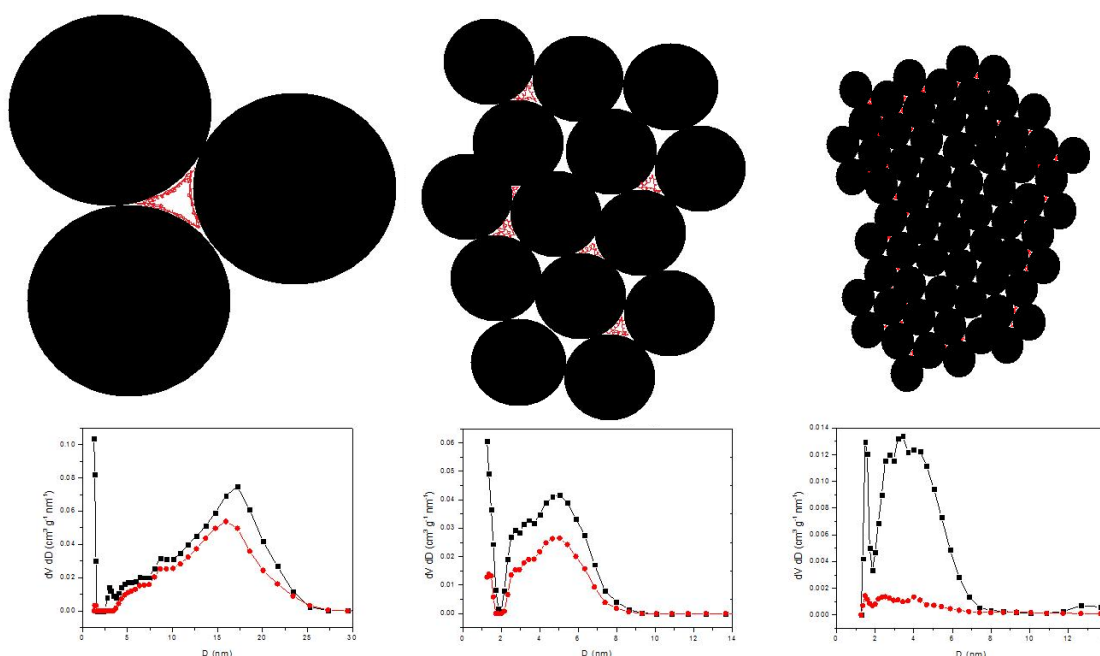


Figura 4.17 Distribución de poros DFT de tres xerogeles de carbón antes (negro) y después (rojo) de la introducción de PEO: C330 (izquierda), C125 (centro) y C100 (derecha). Los dibujos de la parte superior representan las zonas donde se ha alojado el PEO.

En el primer caso (C330), donde el mesoporo es mayor, no se modifica el tamaño de poro medio y la distribución se desplaza a tamaños de poros menores porque el confinamiento del polímero llena los mesoporos y hace que su tamaño en promedio disminuya. A medida que el diámetro de mesoporo medio se hace menor (C125), la adsorción de nitrógeno comienza a reducirse significativamente. La razón de ello es que el tamaño del polímero comienza a ser del mismo orden que el tamaño del poro existiendo zonas donde se favorece el confinamiento, por interacción doble con la

pared. En el último caso (C100), el tamaño de los mesoporos se encuentra por debajo de un determinado umbral de forma que el polímero tapona los poros y no hay adsorción de nitrógeno. Al realizar los cálculos teniendo en cuenta que el PEO supone un 3% se observa que el volumen que ocupa el PEO es de unos 0.03cm^3 , ($\rho_{\text{PEO}} = 1.13\text{ g cm}^{-3}$), mientras que la pérdida de volumen obtenida por adsorción de nitrógeno es notablemente mayor (0.11cm^3). Esto indica que, al igual que sucedía en los microporos (figura 4.17), hay una parte de los poros que el nitrógeno no detecta y que no está ocupada. La razón de este comportamiento es que los mesoporos tienen un tamaño tan pequeño que el polímero los tapona bloqueando el acceso del nitrógeno.

Para el primer caso de la figura 4.18, en el que la distribución de mesoporos se desplaza a mayores diámetros con respecto a la original, se puede comprobar que con un aumento del tamaño de mesoporo el efecto es más acentuado.

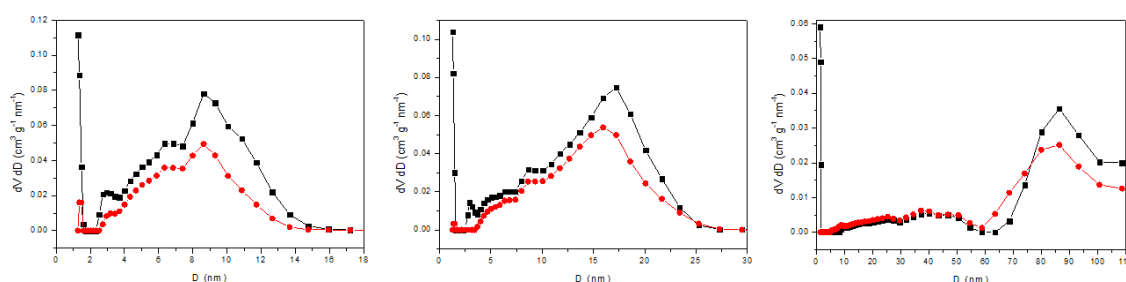


Figura 4.18 Distribución de poros para DFT de tres xerogeles de carbón antes (negro) y después (rojo) de la introducción de PEO: C230 (izquierda), C330 (centro) y C750 (derecha).

Cuando el tamaño es menor (C230) no se observa una variación en la distribución de poros ni una disminución del diámetro medio de poro, ya que llenado de los mesoporos de menor tamaño (2-5nm) compensa el desplazamiento a mayores diámetros de la distribución de poros. Cuando el poro se sitúa en torno a 15nm (C330) comienza a hacerse visible un desplazamiento del máximo de la distribución que va acompañado de una disminución del poro medio. De esta forma, cuando el poro pasa a diámetros aún mayores comienza a apreciarse un claro desplazamiento de toda la distribución, debido a que el llenado con el polímero reduce el tamaño medio de poro.

Otra prueba que confirmó que el tipo de interacción es diferente es función del tamaño de mesoporo fue el análisis termogravimétrico. Mientras que para las muestras con poros mayores de 4 nm (C230, C330 y C750) solo se observaba una pérdida de peso a 380°C para las muestras C125 y C100 se observaban dos pérdidas de peso como se muestra en la figura 4.19:

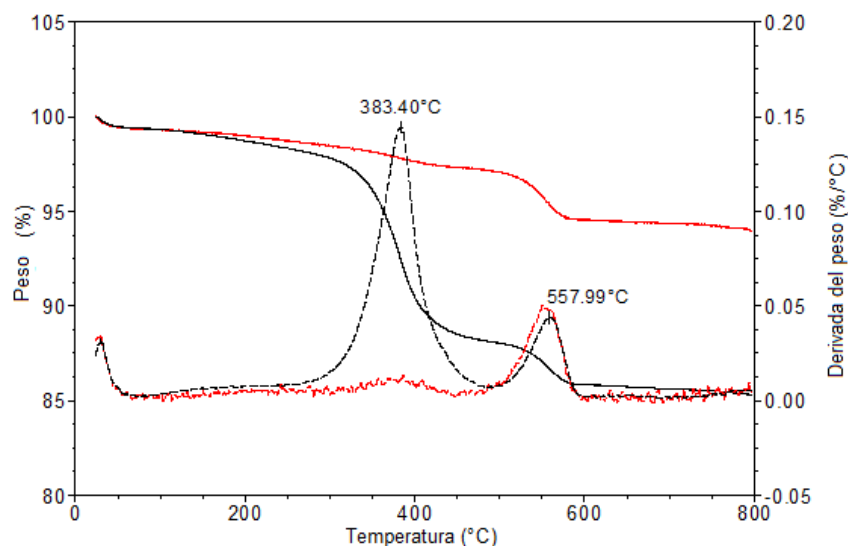


Figura 4.19 Análisis termogravimétrico de las muestras C125 (rojo) y C100 (negro). Las líneas continuas muestran la pérdida de peso con la temperatura, mientras que las líneas discontinuas muestran la derivada de la pérdida de peso.

El análisis termogravimétrico muestra dos pérdidas de masa que están relacionadas con el confinamiento del PEO en los poros. Al disminuir el tamaño de poro, el PEO comienza a confinarse en los mesoporos existiendo una mayor interacción al reducirse el tamaño del poro. La figura muestra dos señales que corresponden al PEO confinado en los mesoporos por un lado y además el PEO cubriendo los microporos. Al existir una mayor interacción con la pared del carbón es necesaria una mayor temperatura para producirse la descomposición térmica del PEO. Se observa además un comportamiento monótono ya que cuanto menor es el tamaño de mesoporo hay una mayor pérdida de PEO a 560°C, pasando de suponer un 23% (C125) a convertirse en un 83 % de la carga total de PEO (C100). Cuando los mesoporos son mayores, las cadenas de polímero son libres para adoptar conformaciones menos restringidas, observándose solo una pérdida de peso a 380°C que corresponde a la temperatura de descomposición del PEO libre (390 °C).

4.2.5. Calorimetría diferencial de barrido con modulación de temperatura (TM-DSC)

Se realizaron medidas de calorimetría diferencial de barrido con temperatura modulada (TM-DSC) para identificar efectos térmicos procedentes de la fase de PEO confinado ya que el PEO libre tiene carácter semicristalino (59% de cristalinidad).

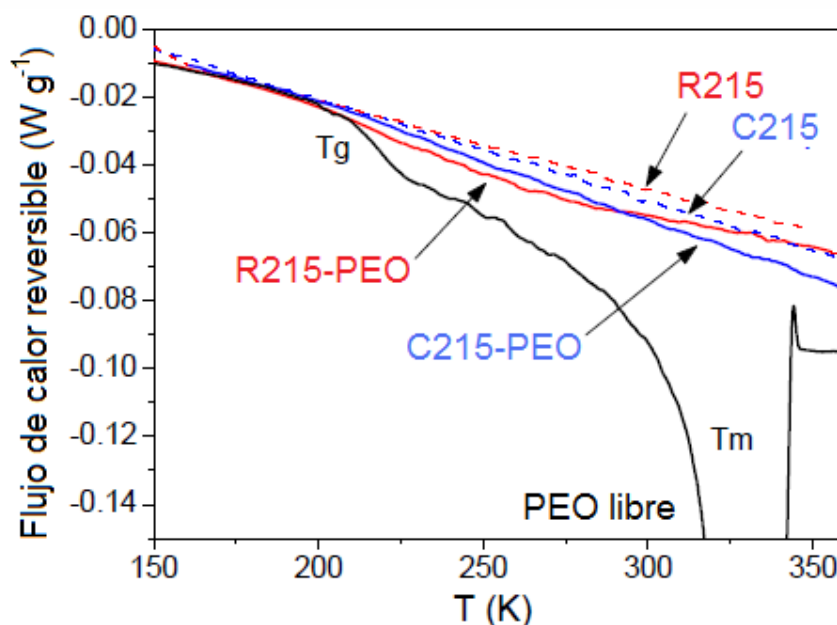


Figura 4.20 TM-DSC de las muestras C230-PEO (azul), R230-PEO (rojo) en comparación con el PEO libre (negro) a una velocidad de calentamiento de 5 K min^{-1} .

Usando una velocidad de calentamiento de 5 K min^{-1} , la aparición de la T_g y la transición debida a la fusión (T_m) se produce 205 K y 334 K , respectivamente. Sin embargo, los datos TM-DSC no muestran ningún signo de fusión de PEO en los materiales compuestos de carbón o resina con PEO, lo que indica que las cadenas de PEO confinadas no forman cristales dentro de estos materiales porosos. Estos resultados están de acuerdo con estudios previos de confinamiento en dos dimensiones de PEO en arcillas porosas (Miwa et al., 2008) y en óxidos de grafito (F. Barroso-Bujans et al., 2011). En las resinas se observó la supresión total de la cristalización. En los carbones, sin embargo, la supresión de la cristalización no fue total en todos los casos, alcanzándose valores máximos de apenas 1.8% .

En cuanto a la temperatura de transición vítrea, los datos TM-DSC para el PEO confinado en carbón muestran claramente la presencia de una señal ancha y débil alrededor de 201 K . Esta señal corresponde a la T_g del polímero confinado que se encuentra en un rango de temperatura similar a la T_g del polímero libre semicristalino. En contraste con el PEO libre, los valores de T_g del PEO confinado en xerogeles de carbón, son ligeramente inferiores. Estos efectos de ensanchamiento, desplazamiento, o incluso ausencia de la transición vítrea se han observado a menudo en PEO confinado en poros tipo hendidura (Elmahdy et al., 2006,) o en la superficie externa (Barroso et al., 2012). En el caso de la resina, no se observaron efectos térmicos asociados con la T_g a velocidades de calentamiento de 5 K min^{-1} . En cambio, a más altas velocidades de calentamiento se detectó una señal débil y ancha. Esto se debe a que cuando se hace un barrido a una velocidad dT/dt determinada, la temperatura de la muestra aumenta (o desciende) linealmente, y el flujo de calor es:

$$\frac{dH}{dT} = \left(\frac{dH}{dT}\right)\left(\frac{dT}{dt}\right) \quad (4.14)$$

Es decir, el flujo de calor es proporcional a la velocidad de calentamiento (dT/dt) y a la capacidad calorífica del polímero ($C_p = dH/dT$). Al aumentar la velocidad de calentamiento, como la capacidad calorífica es la misma, aumenta el flujo de calor y por lo tanto se puede detectar mejor la transición vítrea en estos sistemas.

Para analizar cuantitativamente otros efectos térmicos asociados con la transición vítrea, se calculó el cambio de la capacidad calorífica en la transición vítrea, ΔC_p , para el PEO confinado. El valor de ΔC_p para el PEO libre de $0,86 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ se obtuvo de los valores tabulados (Pyde et al, [athas database](#)). Tras normalizar la variación de la capacidad calorífica por unidad de masa de PEO, se obtiene un valor de ΔC_p en la transición vítrea de $0,6 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ para el PEO confinado en xerogeles de carbón (fig. 4.21).

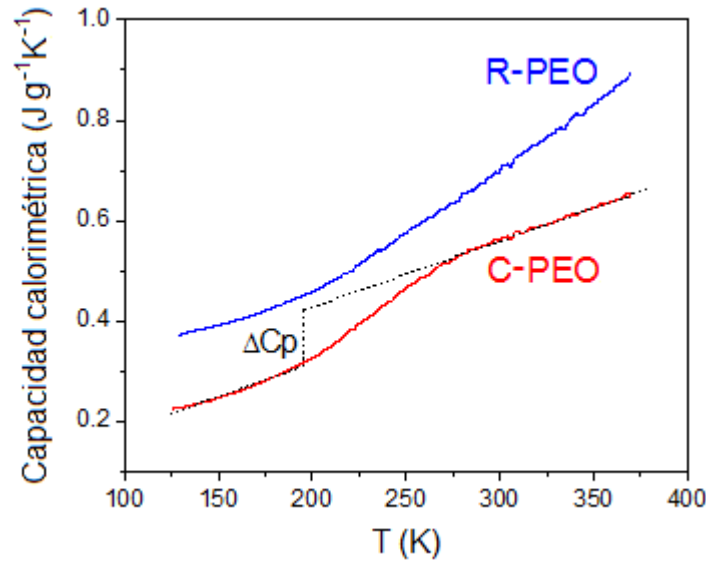


Figura 4.21 Capacidad calorimétrica específica del xerogel de carbón C230-PEO y de resina R230-PEO (normalizada con respecto a la masa) obtenida a una velocidad de calentamiento de 5 K min^{-1} .

De esta figura se puede estimar el porcentaje de segmentos de PEO amorfo que contribuyen a la transición vítrea, $\Delta C_{pT_g} (\%)$:

$$\Delta C_{pT_g} (\%) = \left(\frac{\Delta C_{p_{confinado}}}{\Delta C_{p_{libre}}} \right) \times 100 \quad (4.15)$$

En este caso, utilizando este cálculo para todos los carbones estudiados se obtiene entre un 45-70% de PEO, en el xerogel de carbón, que contribuye a la dinámica cooperativa en la T_g . Este valor sugiere que las cadenas de polímero que contribuyen a

la transición vítrea son aquellas que tienen conformaciones menos restringidas en los mesoporos más grandes, como sería de esperar cualitativamente. Las cadenas de polímero que tapan las bocas de los microporos o adsorbidos sobre las superficies de mesoporos no parecen estar contribuyendo a la transición vítrea.

Los resultados de $\Delta C_{p_{T_g}}$ en función del porcentaje de superficie de microporos que posee cada carbón, se muestran en la figura 4.22. Estos datos muestran que la cantidad de PEO que conduce a la dinámica de cooperación en la T_g disminuye (hasta un 46% en la muestra C750) en función de la cantidad relativa de superficie de microporos en los xerogeles de carbón.

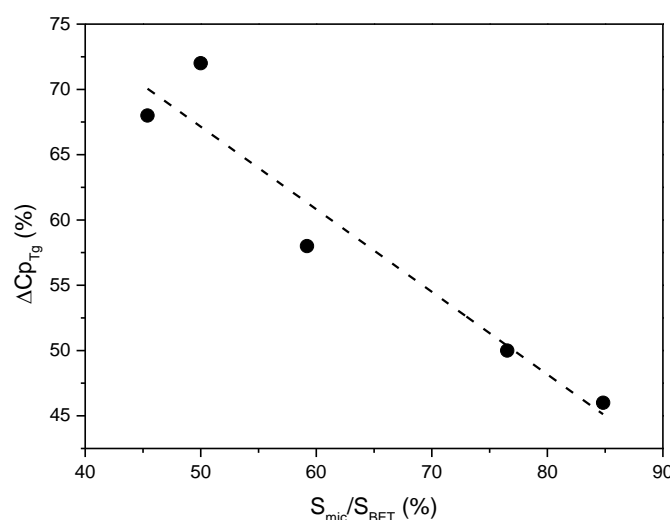


Figura 4.22 Porcentaje de segmentos de PEO que contribuyen al cambio en la capacidad calorífica en función del porcentaje de microporosidad del carbón.

Teniendo en cuenta que las interacciones polímero-sustrato son débiles (tipo van der Waals), los resultados anteriores indican que el tamaño de poro es el parámetro de control para la reducción de $\Delta C_{p_{T_g}}$ (Barroso et al, 2014). Por lo cual, una reducción de $\Delta C_{p_{T_g}}$ para las muestras C-PEO supone que las cadenas de polímero confinadas en los microporos no contribuyan a la etapa de transición vítrea, al igual que sucede para PEO confinado en capas nanométricas de óxido de grafeno (Barroso et al., 2011).

4.2.6. Dispersión de neutrones de alta resolución

Los datos de dispersión inelástica de neutrones de alta resolución (INS) de obtuvieron en el espectrómetro TOSCA (Colognesi et al, 2002) localizado en ISIS Facility, Rutherford Appleton Laboratory, UK. TOSCA es un espectrómetro de neutrones que abarca rangos de energía de hasta 4000cm^{-1} con aproximadamente una resolución espectral del 1.5%. Los experimentos tuvieron una duración entre 2 y 8 horas, ya que en función del contenido de hidrógeno era necesario acumular más o menos cuentas. Durante las medidas, las muestras se encontraban contenidas en células

de aluminio cerradas de un grosor entre 1 y 4mm, termostalizadas a 30K. Una de las ventajas de la espectroscopia INS radica en la ausencia de reglas de selección para las interacciones neutrón-protón. Esto supone que la intensidad de las señales que se observan está directamente relacionadas con la densidad de estados vibracionales de la muestra. La asignación se puede llevar a cabo teniendo en cuenta el espectro vibracional de del polímero obtenido por espectroscopía infraroja o Raman (Yoshihara et al., 1964; Maxfield et al., 1975; Matsuura et al., 1969) o por simulación computacional (Yanget al., 1997). Otra ventaja de la espectroscopía INS radica en la alta sensibilidad de los modos en los que el hidrógeno está implicado debido a que la sección eficaz del hidrógeno es menor que la del resto de los átomos y por lo tanto la señal que dan es mucho mayor. Como prácticamente solo se observa la señal del hidrógeno, cuando el soporte que contiene el PEO no contiene hidrógeno la asignación de bandas se simplifica notablemente. Esta es la razón por la que las medidas se realizaron sobre los xerogeles de carbón con PEO y no sobre los xerogeles de resina (figura 4.23).

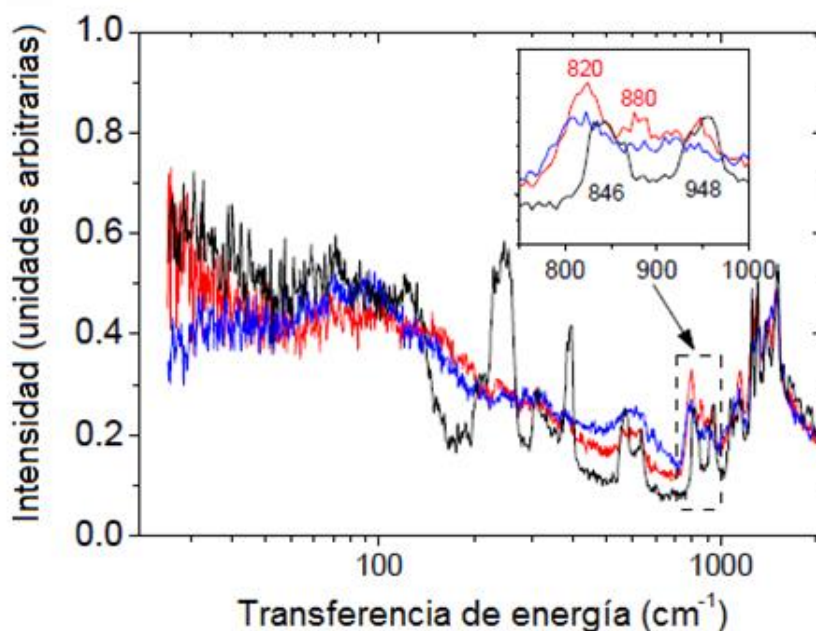


Figura 4.23 Espectro INS normalizado con la masa (escala logarítmica en el eje de abscisas) para las muestras C230-PEO (Rojo), óxido de grafito PEO (azul) y PEO libre (negro). El recuadro de la parte superior derecha muestra la ampliación del espectro en el rango de 700 a 1000 cm^{-1} .

Los datos del INS del PEO adsorbido en el carbón muestran que existen diferencias entre el PEO libre y el PEO confinado en energías de transferencia por debajo de 1000 cm^{-1} . Sin embargo, al compararlo con el espectro del PEO adsorbido en óxido de grafito se observan muchas similitudes. Por debajo de 400 cm^{-1} , las señales características del PEO libre no aparecen en las muestras que tienen el PEO confinado mientras que a mayores energías de transferencia se pueden diferenciar algunas señales. Por ejemplo, a altas energías de transferencia ($> 2000 \text{ cm}^{-1}$), los espectros sólo muestran

una banda ancha asociada con las vibraciones debidas a tensiones C-H (2935 cm^{-1}). Integrando la intensidad de esta señal se puede evaluar la cantidad de PEO en la muestra que es del 18% en peso, que se aproxima bastante al valor obtenido por TGA (19%).

A energías de transferencia más bajas, en la región de 780 a 970 cm^{-1} , los espectros se caracterizan por la presencia de modos de balanceo $[r(\text{CH}_2)]$. La banda a 845 cm^{-1} corresponde a las conformaciones trans-gauche-trans (tgt) de los grupos CCOC, OCCO y COOC del PEO cristalino (Maxfield et al., 1975). En ambos materiales donde el PEO está confinado, esta banda se desplaza a menores energías de transferencia en comparación con el PEO libre, donde aparece a 820 cm^{-1} , como resultado de un aumento de la población de las geometrías trans-trans-trans. Además, solo en el xerogel de carbón con PEO se distingue una banda a 880 cm^{-1} derivada del balanceo asimétrico (CH_2) en conformaciones trans-gauche-gauche (tgg) y gauche-gauche-gauche (ggg). La banda a 948 cm^{-1} se asigna a una combinación del balanceo simétrico (CH_2) y las tensiones asimétricas COC $[v(\text{COC})]$ en conformación tgt. Como esta señal se observa en el carbón y el PEO libre pero no en el óxido de grafito se puede inferir que el PEO en el carbón puede adoptar nuevas conformaciones que no son accesibles en el PEO libre o en el óxido de grafito. Concretamente, el PEO confinado en el carbón puede adoptar conformaciones ttt, tgt, tgg, y conformaciones ggg.

Las diferencias, con respecto al PEO libre, que se observan en la región de los modos acústicos (de 200 a 400 cm^{-1}) son consecuencia de los cambios que se producen en las conformaciones macromoleculares. Estas bandas corresponden a los modos complejos asociados con vibraciones colectivas a lo largo de la cadena polimérica. El PEO cristalino muestra varias características espectrales bien definidas en esta región centrada en 210 , 246 , 308 , 340 , 364 y 405 cm^{-1} . Mientras que en el PEO adsorbido en el xerogel de carbón se aprecia una notable ausencia de estas características, como se observa también en el caso de PEO confinado en óxido de grafeno.

Las anchas señales en el espectro INS que se observan por debajo de 200 cm^{-1} están relacionadas con la supresión de los modos colectivos complejos. Concretamente, la amplia respuesta por debajo de 160 cm^{-1} se asemeja mucho a la de una densidad de estados vibracionales propios de un sistema amorfo desordenado. Estos resultados también son consistentes con los datos de DSC que se muestran en la Figura 4.20, donde se muestra una clara supresión de fases cristalinas debido al confinamiento del polímero.

Finalmente, las grandes similitudes del espectro observadas entre el PEO confinado en el xerogel de carbón y en el óxido de grafeno en el rango de 150 a 700 cm^{-1} sugieren que, en ambos casos, el confinamiento espacial conduce a la supresión del orden a largo alcance.

4.3. Supercondensadores

La necesidad de mejorar la eficiencia y la sostenibilidad de los sistemas de energía como consecuencia del gran aumento de la demanda energética mundial en el último siglo, está impulsando la investigación y el desarrollo de nuevos sistemas de almacenamiento (Conte, 2010). Las diferencias existentes en las características de funcionamiento de los distintos sistemas de almacenamiento les permiten acometer una amplia variedad de aplicaciones en el sector energético. Entre ellos, los supercondensadores electroquímicos son dispositivos con una potencia específica disponible muy alta por un largo periodo de tiempo sin apenas degradación. Hasta la fecha han sido utilizados para pequeñas aplicaciones y ahora se proponen para aplicaciones que requieren alta potencia y energía específica como son los vehículos híbridos y eléctricos. El potencial de aplicación de estos dispositivos es muy amplio como sistemas de almacenamiento debido a que combinan características de alta potencia junto con una capacidad de almacenamiento aceptable a la vez que poseen un largo ciclo de vida útil (Faraji, 2014). Concretamente, la combinación de los supercondensadores y baterías se presentan como una gran promesa para solucionar el problema de almacenamiento de energía tanto en sistemas estáticos como en aplicaciones móviles tales como los vehículos eléctricos híbridos (Chandra, 2012). Los vehículos híbridos más eficientes son deficientes en potencia y los modelos que aceleran rápidamente lo hacen con la ayuda de un motor de combustión. Todo ello degrada significativamente la eficiencia del combustible. Mientras que las baterías en estos vehículos son capaces de almacenar grandes cantidades de energía, no son capaces de cargarse y descargarse rápidamente. Esta escasa potencia requiere aumentar el tamaño de las baterías aumentando el peso total del vehículo, lo que conlleva a una reducción de la eficiencia del motor. Además, el pico de potencia requerido provoca la más rápida degradación de la batería, reduciendo la longevidad del vehículo (AFS Trinity Power Corporation, 2010). El dispositivo de almacenamiento ideal tendría que tener un gran ciclo de vida útil a la vez que una alta energía y potencia específicas en relación con el peso y el volumen. (Candelaria et al., 2012).

Para una mejor comprensión de las diferencias entre todos los sistemas de almacenamiento electroquímico se suelen representar en lo que se conoce como representación de Ragone (fig. 4.24) para demostrar sus rendimientos respectivos (Faraji et al., 2014). Esta representación se utiliza a menudo para comparar la potencia específica frente a la energía específica en cada tipo de dispositivo. El rol único que juega cada sistema de almacenamiento queda definido por la región en la cual se sitúa.

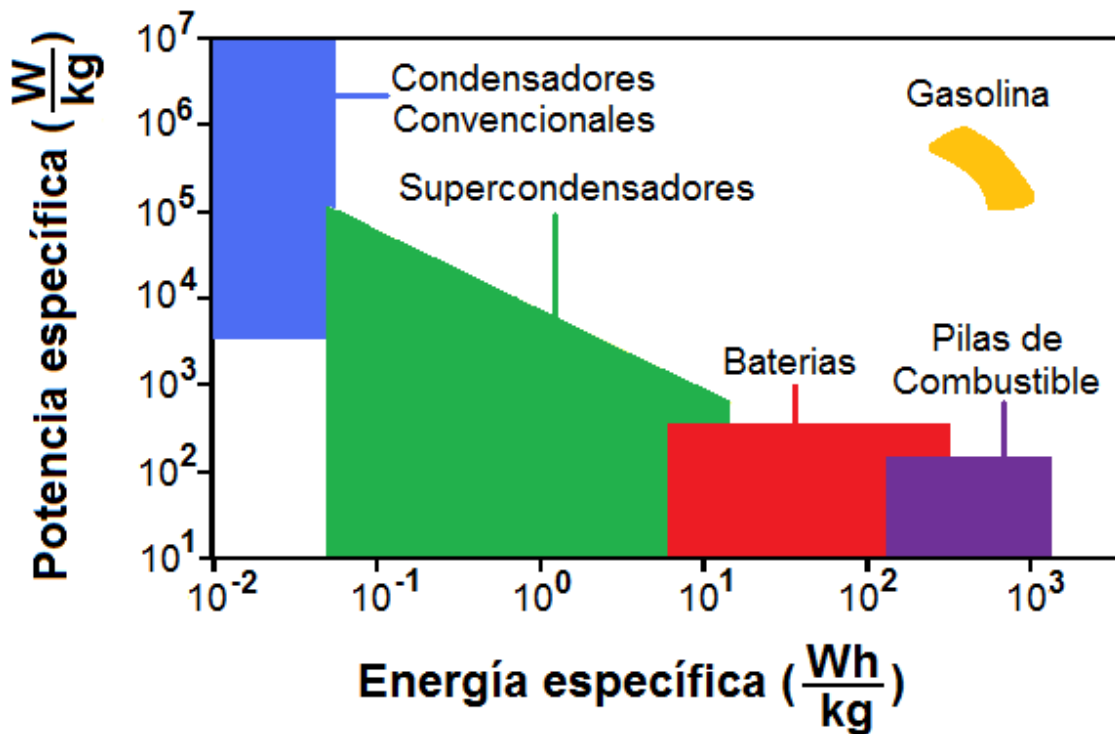


Figura 4.24 Representación de Ragone de sistemas electroquímicos de almacenamiento de energía en comparación con los combustibles fósiles.

Como muestra la figura, las baterías y las pilas de combustible son populares para sistemas de almacenamiento portátiles que necesitan alta densidad de energía. El limitado ciclo de vida, debido al deterioro de los electrodos, supone una gran desventaja para su aplicación en campos que requieren rápidas cargas y descargas en intervalos cortos de tiempo. La fuente de energía de estos dispositivos está basada en reacciones electroquímicas que involucran una gran cantidad de energía y por lo tanto una alta energía específica. Estas características los convierten en dispositivos de gran utilidad en aplicaciones que demandan una alimentación de energía prolongada. Sin embargo, su baja potencia específica, debida a que los procesos de difusión iónica no permiten que la energía sea suministrada rápidamente, dificultando la rápida carga y descarga. Por otro lado, los condensadores convencionales almacenan la energía mediante un mecanismo electrostático donde la presencia de un material dieléctrico entre dos placas metálicas conduce a una separación de cargas. Este tipo de procesos implican una baja energía específica, pero al ser rápidos permiten que la energía se libere rápidamente, dotándoles de una alta potencia específica, permitiendo al mismo tiempo disponer de la energía almacenada en cuestión de unos pocos segundos. Conviene señalar que el objetivo del desarrollo de condensadores no es el de sustituir a las baterías, sino más bien aprovechar las propiedades complementarias de ambos acoplándolos en un mismo dispositivo capaz de combinar una alta potencia específica con alta energía específica.

En cuanto a los supercondensadores se encuentran en una situación intermedia, en términos de energía y potencia específica, entre las baterías y los condensadores convencionales. Su densidad de energía es menor que la de las baterías pero tienen una

densidad de potencia 10 veces mayor y son capaces de almacenar mucha más energía que los condensadores tradicionales. Los supercondensadores cuentan con la ventaja de que se pueden cargar y descargar rápidamente y son capaces de acumular energía eléctrica durante un número muy elevado de ciclos de carga-descarga ya que, al igual que en los condensadores convencionales, los procesos electrostáticos no conllevan la degradación del electrodo. Los supercondensadores además son respetuosos con el medio ambiente, seguros, y pueden operar en un amplio rango de temperaturas. Estos dispositivos deberían conseguir mejorar las prestaciones de las baterías en los motores de vehículos híbridos para proporcionar la potencia necesaria en la aceleración y además conseguir recuperar parte de la energía disipada durante el frenado.

Seguramente el nacimiento de la tecnología de los supercondensadores está basado en los trabajos de Helmholtz, quién por primera vez en 1853 reconoció que la carga eléctrica se puede almacenar tanto en la superficie de un conductor eléctrico como en la doble capa que se forma en la superficie entre el electrodo y el electrolito (Conte, 2010). Aunque la primera patente apareció en 1958, no fue hasta los años 60 que diferentes empresas como Sohio o General Electric, comenzaron a patentar desarrollos que se materializaron en 1979 en el primer supercondensador comercial.

A partir de entonces se desarrollaron supercondensadores basados en reacciones faradaicas para finalmente, en las últimas décadas, la tecnología de los supercondensadores comenzara a captar la atención en el campo de los vehículos eléctricos (Wang et al., 2012). Se encontró que la principal función de un supercondensador podría ser mejorar una batería o una celda de combustible en un vehículo eléctrico proporcionando la potencia necesaria para la aceleración con una función adicional para recuperar la energía desprendida durante el frenado (Kötz et al., 2001). Posteriores desarrollos condujeron a demostrar que los supercondensadores pueden tener un rol importante complementando a las baterías o celdas de combustible (fig. 4.25).

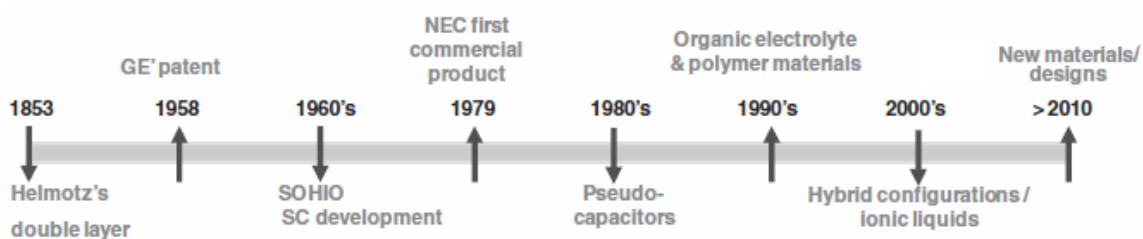


Figura 4.25 Hitos históricos en el desarrollo de la tecnología de supercondensadores (Conte, 2010).

4.3.1. Introducción

Los supercondensadores también conocidos como condensadores electroquímicos de doble capa, (EDLC por sus siglas en inglés) o ultracondensadores, son dispositivos electroquímicos capaces de almacenar energía sustentando un campo

eléctrico. Éstos están compuestos por dos electrodos electroquímicamente activos, un separador poroso aislante que evita el contacto entre los dos electrodos y a la vez permite la difusión de los iones del electrolito, y colectores de corriente conductores encargados del tránsito de electrones. Los electrodos se encuentran sumergidos habitualmente en un electrolito líquido, aunque también se puede utilizar un electrolito sólido.



Figura 4.26 Supercondensadores comerciales Maxwell.

Los supercondensadores trabajan bajos los mismos principios electrostáticos que los condensadores convencionales aunque las arquitecturas son diferentes. Un condensador convencional está formado por dos placas conductoras (electrodos) separadas por un dieléctrico que suele ser vidrio, vacío o un óxido metálico. Sin embargo, los supercondensadores consisten en dos electrodos separados por una membrana permeable a los iones (separador) que están conectados por medio de un electrolito (Fig.4.27).

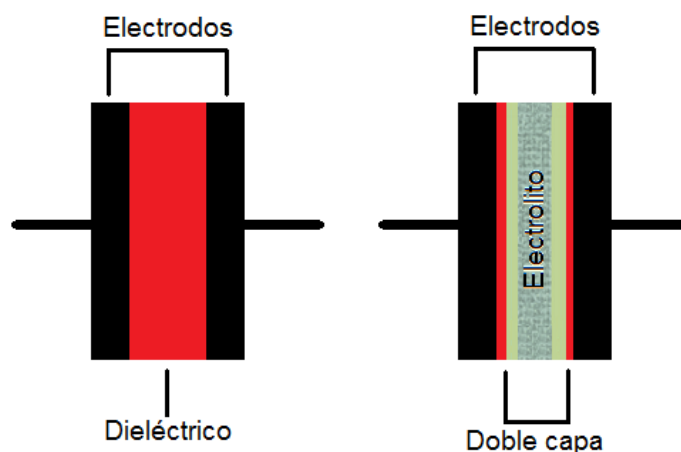


Figura 4.27 Arquitectura de un condensador convencional (izquierda) frente a un supercondensador (derecha).

La mayor diferencia entre ambos se encuentra en que un supercondensador posee una capacidad y energía específicas 100 veces mayor que un condensador convencional (Conte, 2010). Como se mostraba anteriormente en el diagrama de Ragone, los supercondensadores no son otra cosa que la evolución de los de los condensadores convencionales hacia las baterías con ciertas diferencias. Mientras que en una batería la energía se almacena por una reacción química, en supercondensadores la energía se almacena por una simple transferencia de carga electrostática. En función de la arquitectura se pueden distinguir dos tipos de supercondensadores: simétricos o asimétricos. El término simétrico está relacionado con el uso de electrodos hechos con el mismo material y, normalmente, la misma carga de masa en ambos electrodos. En los asimétricos los procesos que se llevan a cabo en cada uno de los electrodos son de distinta naturaleza debido a que los propios electrodos tienen distintas características al tratarse de electrodos de diferente material. Dentro de los electrodos simétricos, que son los que más interés tienen en nuestro estudio, existen tres tipos que se definen a continuación:

- Condensadores de doble capa eléctrica (EDLC): Aunque genéricamente se habla de condensadores de doble capa para nombrar todo tipo de supercondensadores, estrictamente los EDLC son los condensadores electroquímicos donde toda la carga eléctrica se almacena físicamente por la formación de la doble capa eléctrica en la interfase electrodo-electrolito.
- Pseudocondensadores: Estos dispositivos están constituidos por electrodos de materiales activos capaces de almacenar carga por procesos faradaicos tales como reacciones redox. Entre los materiales más utilizados para este tipo de condensadores se encuentra los óxidos metálicos (dióxido de rutenio, óxido de níquel, dióxido de iridio) o los polímeros conductores (polianilina, polipirrol).
- Condensadores híbridos: Un condensador híbrido está basado en la combinación de un material pseudocapacitivo (óxido metálico, polímero conductor) con un material que almacena carga por un mecanismo de doble capa. De esta forma se pueden lograr altas potencias específicas asociadas a la parte de doble capa y adicionalmente una alta capacidad proporcionada por la parte pseudocapacitiva.

Debido a la alta conductividad eléctrica, bajo coste de producción y su gran disponibilidad, ha crecido el uso de carbón poroso como material de electrodo en supercondensadores (Frackowiak, et al., 2013). La gran ventaja del uso de carbón poroso radica en la capacidad de optimización-modulación del tamaño de poro, la alta superficie específica y la porosidad interconectada como camino de paso entre poro y poro (Wang et al., 2014). Todo ello convierte a los materiales mesoporosos de carbón en candidatos excelentes como materiales de electrodo en supercondensadores (Zhai et al., 2011). Además de la contribución puramente capacitiva de estos materiales, el rendimiento puede ser mejorado por contribuciones pseudocapacitivas relacionadas por la presencia de especies que son capaces de experimentar reacciones redox (funcionalidades oxigenadas o nitrogenadas, óxidos metálicos, polímeros conductores) (Fic et al., 2012)

La densidad de energía de los supercondensadores depende del cuadrado del voltaje de trabajo que es controlado por la ventana de estabilidad del electrolito como se

detalla en la sección A5.1.5. (Frackowiak et al., 2007). Mientras que para electrolitos acuosos la ventana de voltaje está limitada entre 0.9-1V (Ruiz et al., 2009), los electrolitos no acuosos tienen la ventaja de llegar a alcanzar ventanas de estabilidad de hasta 2.8V para electrolitos orgánicos (Kötz et al., 2000) y de hasta 5.0V en líquidos iónicos (Balducci et al., 2007). Sin embargo, los electrolitos acuosos suelen presentar capacidades mucho más altas, por ello es importante evaluar si la ganancia de energía, en electrolitos no acuosos, debido a una mayor ventana de estabilidad es capaz de compensar la menor de capacidad.

En esta parte hemos explorado la aplicación como supercondensadores de los materiales descritos en el capítulo anterior. La caracterización electroquímica se llevó a cabo utilizando tres tipos de electrolitos: ácido sulfúrico (H_2SO_4) como electrolito acuoso, tetrafluoroborato de tetraetilamonio en acetonitrilo como electrolito orgánico ($\text{TEABF}_4\text{-ACN}$) y N-metil-N-butil-pirrolidina-Bis((trifluorometil)sulfonyl)imida (PYR14-TFSI) como líquido iónico. Por otro lado también se ha explorado la aplicación de materiales híbridos como supercondensadores basados en dos tipos de carbones (xerogeles de carbón de R-F y xerogeles de carbón activado) con ácido fosfomolibdico ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) que es un polioxometalato (POM) electroquímicamente activo. En estos materiales híbridos, el papel de los carbones es el de aportar una matriz conductora con capacidad de almacenamiento de carga de tipo capacitivo (doble capa) mientras que el POM es capaz de almacenar carga por procesos de tipo faradaico (pseudocapacidad). El estudio de estos materiales híbridos carbón-polioxometalato se ha llevado a cabo utilizando un electrolito acuoso (H_2SO_4).

El trabajo ha posibilitado el estudio de las propiedades de almacenamiento de energía eléctrica de varios tipos de carbones en diferentes electrolitos. Este estudio ha permitido evaluar las ventajas y desventajas de cada uno de los electrolitos en las diferentes matrices de carbón, pudiendo determinar la conveniencia de utilizar un electrolito u otro, en función de la potencia y la energía específica resultante. Además se confirmó la capacidad de estos electrodos de soportar decenas de miles de ciclos de carga y descarga, lo que proporciona al dispositivo un gran ciclo de vida útil. En el caso de los electrodos de materiales híbridos, la introducción de componentes faradaicos en una matriz de carbón dio lugar a electrodos con una combinación de procesos de almacenamiento por doble capa eléctrica junto con una contribución faradaica.

4.3.2. Caracterización electroquímica de xerogeles de carbón con electrolitos acuosos

Para hacer los ensayos electroquímicos y comprobar el funcionamiento de los carbones como condensadores se produjeron electrodos formados tras la carbonización de los monolitos de resina (fig. 4.28) que dan lugar a monolitos de carbón. La razón de obtener los monolitos de las resinas en lugar de pastillas compactas de carbón utilizando un aglomerante es que los monolitos utilizados como condensadores dan lugar a una mayor capacidad electroquímica, baja resistencia y menor tiempo de respuesta (García-Gómez et al., 2010). Esto se debe a que en un monolito todo el electrodo es activo electroquímicamente mientras que en una pastilla hay un porcentaje de aglomerante,

normalmente entre el 5 y el 10%, que une los granos de carbón, no es activo electroquímicamente y da lugar a un peor contacto entre los granos de carbón.



Figura 4.28 Imagen de los electrodos de carbón fabricados en nuestro laboratorio (LEQCAN) como supercondensadores.

Los electrodos son bastante robustos, mecánicamente estables y fáciles de manipular, siendo su diámetro de 10mm, aproximadamente. El dispositivo empleado para la medida es una celda tipo sandwich con una configuración de dos electrodos en serie donde el electrolito empleado es H_2SO_4 .

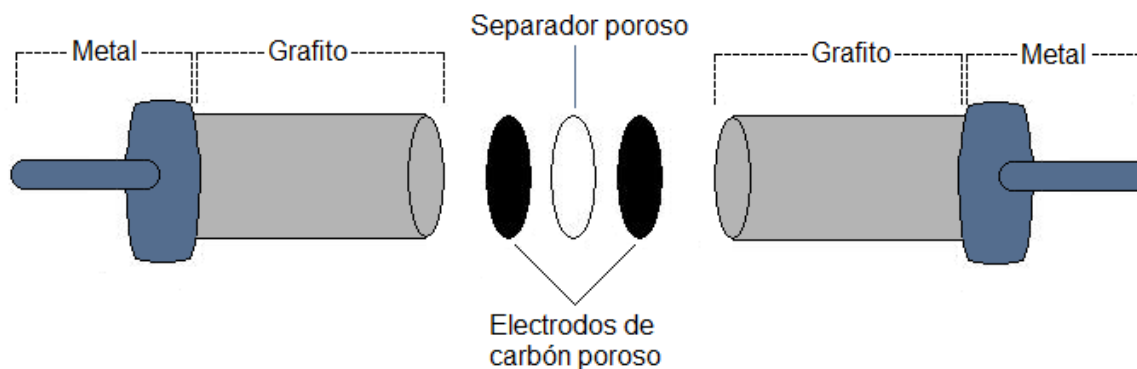


Figura 4.29 Configuración de la celda de un supercondensador simétrico.

Como la figura muestra los electrodos se encuentran en serie separados por una membrana porosa que evita el contacto entre ellos. Cada uno de los electrodos de carbón está en contacto con colectores de grafito que por presión aseguran un buen contacto y éstos a su vez están unidos a unas piezas metálicas que facilitan la conexión a la red que suministrará la corriente. Para asegurar la estanqueidad se usaron piezas de perfluoroalcóxido (PFA) basadas en uniones rectas proporcionadas por Swagelok®. La figura 4.30 muestra el montaje final de la celda utilizada para este tipo de medidas.

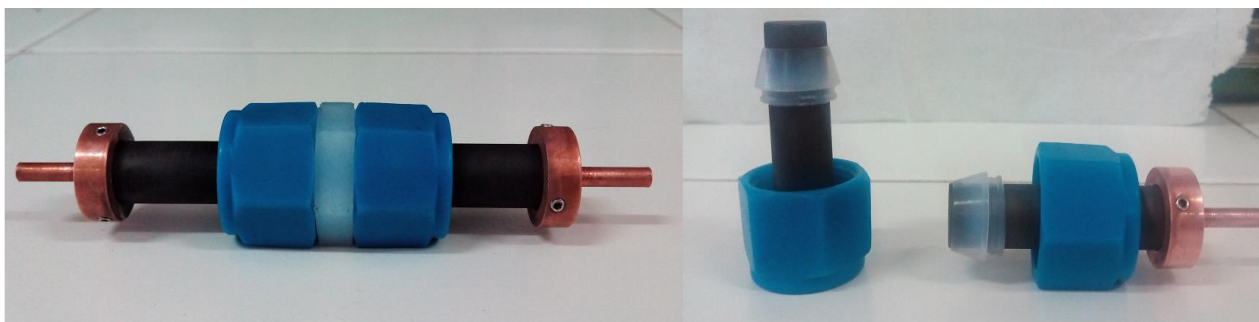


Figura 4.30 a) Celda montada utilizada para la medida en dos electrodos (izquierda). b) Tapones y férulas que aseguran la estanqueidad del dispositivo (derecha)

En la parte central se encuentra una unión recta (blanco), la cual contiene los electrodos porosos que están separados por la membrana, mientras que hay dos tapones (azul) con agujeros donde entran los colectores de grafito para hacer presión sobre los electrodos. Estos tapones (azul) cierran el sistema por medio de una rosca hembra enroscada a una rosca macho que tiene la unión recta. La estanqueidad se consigue por medio de dos férulas (figura 4.30b) que se dilatan al enroscar el tapón con la unión recta. Es importante que el sistema no tenga una gran resistencia eléctrica como se verá a continuación, por ello todas las piezas que componen el sistema de medida tienen que tener un buen contacto y no ser aislantes. El metal que une el sistema a la fuente de corriente es conductor y el grafito es semiconductor.

Para las medidas en tres electrodos se utilizó una celda como la que se muestra a continuación:

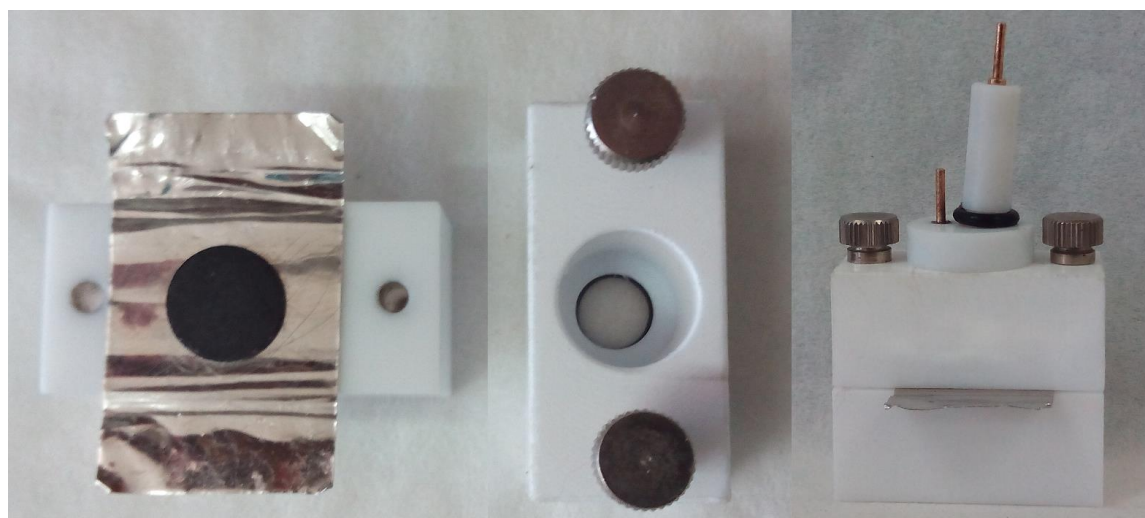


Figura 4.31 a) Celda desmontada utilizada para la medida en tres electrodos (izquierda y centro). b) Celda montada (derecha). Producto comercial (Trallero & Schlee) cedido por el laboratorio de electroquímica del CIN2.

El electrodo se disponía sobre una lámina de platino soportada sobre una pieza de teflón (izquierda). Este conjunto es presionado a través unos tornillos que se encuentran en la parte lateral de otra pieza de teflón (centro) que posee en su parte inferior una junta tórica que presiona el electrodo asegurando la estanqueidad en la celda y el contacto del electrodo con la lámina de platino. Tras atornillar las dos piezas (derecha) se rellena la parte central de electrolito, introduciendo posteriormente una pieza que contiene el electrodo de referencia y el contraelectrodo en la parte central de la celda (derecha). El cable del electrodo de trabajo se conecta a la lámina de platino ya que ésta se encuentra en contacto con el electrodo de carbón.

En cuanto al material poroso sobre el que se hacen los ensayos, aunque la resina de partida es aislante, después de la carbonización el material es semiconductor. Es importante evaluar la conductividad de estos materiales ya que se necesita que el dispositivo sea capaz de transportar la carga a la superficie del electrodo. Por ello se realizaron medidas de conductividad utilizando el método de cuatro puntas. Como se describe en el apéndice (A.4), si la muestra a medir tiene un tamaño semi-infinito en comparación con el espacio entre las puntas y este espaciado tiene un valor constante s , la resistividad ρ viene dada según:

$$\rho = 2\pi s F \frac{V}{I} \quad (4.16)$$

Donde V es el voltaje e I es la intensidad, s es la distancia entre puntas y F es un factor de corrección que se define en el apéndice (A.4). Si además el material sobre el que se realiza la medida tiene un diámetro infinitamente mayor que su espesor, F toma un valor de 1 y la ecuación 4.16 se puede expresar como:

$$\rho = 2\pi s \frac{V}{I} \quad (4.17)$$

Conociendo t y midiendo V e I se puede determinar de forma indirecta la resistividad de una muestra (Wolf et al., 1986).

La figura 4.32 muestra las medidas obtenidas tras utilizar esta metodología.

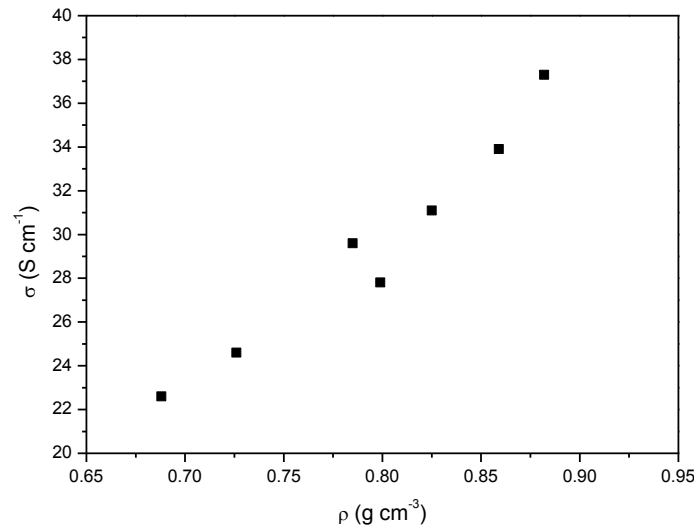


Figura 4.32 Conductividad de los electrodos de carbono frente a la densidad.

La figura muestra, de forma cualitativa, que para los electrodos de mayor densidad hay una mayor conductividad. Estos resultados están de acuerdo con los observados por Li et al (Li et al., 1993) en aerogeles de carbón obtenidos por la misma vía ($\sigma = 1\text{-}20 \text{ S cm}^{-1}$) y Job et al (Job et al., 2004a) ($\sigma = 5\text{-}15 \text{ S cm}^{-1}$) para xerogeles de carbón de R-F. Aunque en ambos casos cuanto mayor es la densidad del material mayor es la conductividad, existe una diferente tendencia en el aumento de la conductividad. Mientras que Li et al. observan un comportamiento lineal (Li et al., 1993), Job et al. obtienen un comportamiento potencial (Job et al., 2004a) que está mas de acuerdo con nuestros resultados experimentales.

Comparado con nuestros valores experimentales de conductividad, Job et al obtienen valores entre 4 y 5 menores (4.5 S cm^{-1} y 10.0 S cm^{-1} para 0.68 y 0.98 g cm^{-3} , respectivamente) que los que se obtuvieron en nuestro caso. Expresando la ecuación de Job et al. (Job et al., 2004a) en forma de conductividad:

$$\sigma = \sigma_0 \left(\frac{\rho}{\rho_{\text{Carbon}}} \right)^m \quad (4.18)$$

Donde ρ_{Carbon} es 2.2 g/cm^3 que corresponde con la densidad del carbón pirolítico no poroso. Utilizando la ecuación 4.18 en forma linealizada se realiza el ajuste que muestra la figura 4.33.

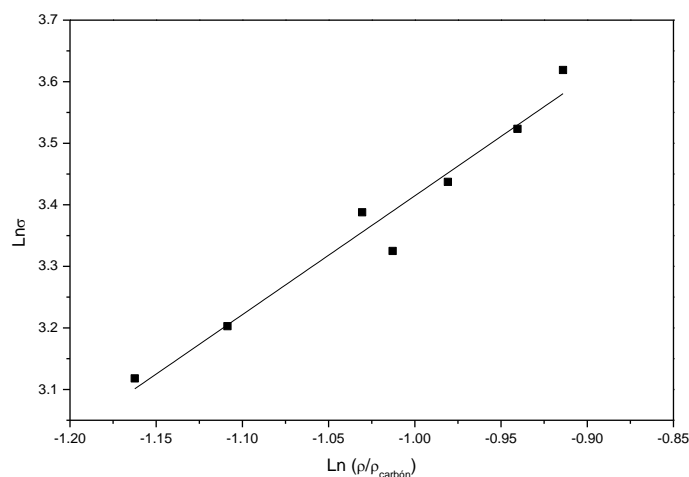


Figura 4.33 Ajuste de los puntos de la figura 4.32 a la ecuación 4.18 linealizada.

Tras realizar el ajuste se obtiene un valor de m de 1.93, muy cercano a 2.25 que obtiene Job (Job et al., 2004a). Sin embargo, el valor de conductividad para el carbón no poroso de 208 S cm^{-1} es considerablemente mayor a los 64.1 S cm^{-1} obtenidos por Job et al. La razón de esta mayor conductividad está asociada al uso de monolitos de carbón en lugar de pastillas prensadas con aglomerante. Como se mencionó anteriormente, trabajar con monolitos de carbón da lugar a una mayor capacidad electroquímica, baja resistencia y un menor tiempo de respuesta (García-Gómez et al., 2010). Si comparamos la conductividad σ_0 con la de diferentes tipos de carbones no porosos, el valor obtenido se aproxima bastante al del carbón pirolítico (100 S/cm) la cual se encuentra entre la conductividad del carbón vítreo (1000 S/cm) y al del negro de carbón (20 S/cm) (Kinoshita, 1998).

Caracterización electroquímica de los xerogeles de carbón no activados

La existencia de poros observada en estos materiales tras realizar la caracterización textural, los convierte en posibles candidatos para aplicaciones electroquímicas como condensadores de doble capa. El primer estudio se realizó utilizando ciclos galvanostáticos de carga y descarga (apéndice A5.2.1) con densidades de carga en el rango de 1 a 500 mA cm^{-2} utilizando H_2SO_4 2M como electrolito. Para cada una de las muestras medidas se realizaron cinco ciclos de carga-descarga, obteniendo un valor medio de capacidad, de forma que no se hubo diferencias significativas a una densidad de corriente dada. La figura 4.34 muestra una curva galvanostática típica $V-t$ a dos corrientes diferentes para una de las muestras.

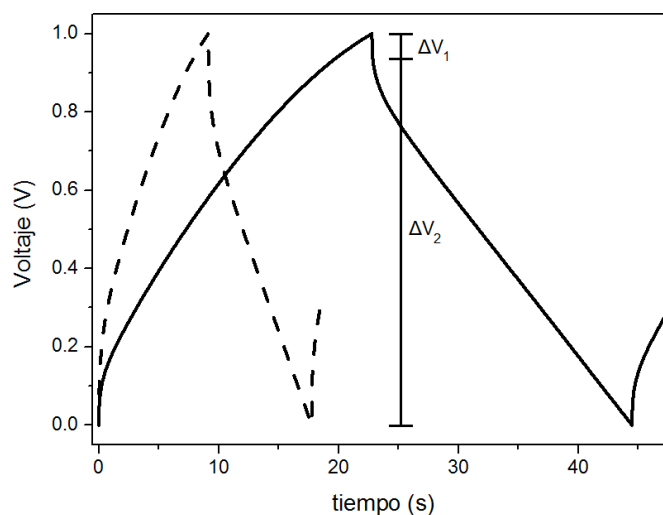


Figura 4.34 Curva V-t obtenida en el experimento galvanostático a 100mA (línea continua) y 200mA (línea discontinua) para la muestra C330.

Al comienzo tanto de la carga como de la descarga aparece una caída de potencial (ΔV_1), por un cambio de polarización, asociado con la resistencia en serie del circuito equivalente (ESR). Esta caída es mayor cuanto mayor es la corriente utilizada al según la ley de Ohm. De la caída de potencial (ΔV_2) de la descarga se obtienen los valores de capacidad específica de la celda a las diferentes corrientes como se describe en el apéndice A5.2. Estas cantidades se resumen en la figura 4.35 para varios xerogeles de carbón.

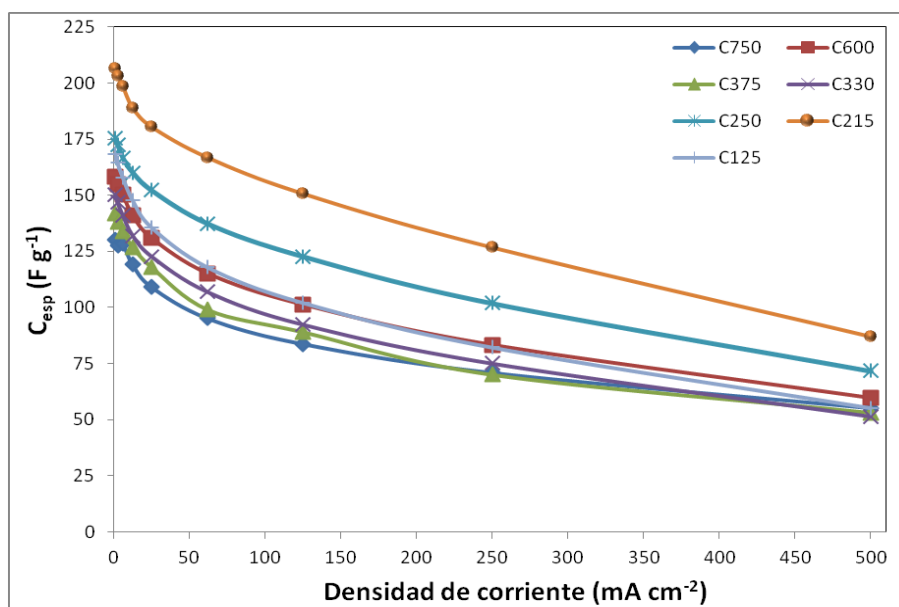


Figura 4.35 Capacidad específica de siete xerogeles de carbón frente a la densidad de corriente.

Los valores obtenidos son prometedores y superan los valores obtenidos por otros autores (Zeller, et al., 2012) para carbones con características similares. El valor máximo obtenido a bajas corrientes fue de 205 Fg^{-1} que teniendo en cuenta la superficie BET de $650 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ se traduce en $32 \text{ } \mu\text{Fcm}^2$ que es uno de los valores más alto encontrados hasta la fecha en comparación con otros carbones estudiados (Shi, 1996). Si los comparamos con valores de carbones activados (Kalpana et al., 2009), la capacidad específica obtenida es similar, a pesar de que poseen superficies BET notablemente menor que éstos últimos. Se observa que la capacidad cae al aumentar la densidad de corriente debido a que al aumentar la corriente disminuye el tiempo para que todos los iones migren a su polo correspondiente. Para poder estudiar la caída de la capacidad frente a la densidad de corriente se han ajustado las capacidades experimentales a una exponencial estrecha de la forma:

$$C_{esp} = C_0 e^{-\sqrt{AI}} \quad (4.19)$$

Donde C_0 es la capacidad específica a una densidad de corriente de 0, I es la densidad de corriente y A es el inverso de la intensidad I_0 que cuantifica la caída de la capacidad con la corriente como veremos a continuación. En la forma linealizada la ecuación queda como:

$$\text{Ln} C_{esp} = \text{Ln} C_0 - \sqrt{AI} \quad (4.20)$$

La figura 4.36 muestra que los puntos experimentales de tres xerogeles de carbón se ajustan a la ecuación 4.20.

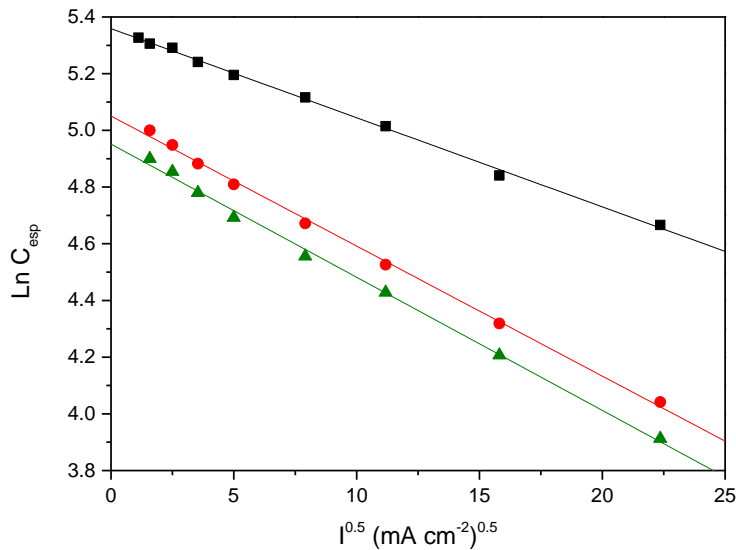


Figura 4.36 Caída del logaritmo neperiano de C_{esp} en función de la raíz cuadrada de la densidad de corriente para las muestras C215 (negro), C330 (rojo), C750 (verde).

La tabla 4.7 Muestras los resultados de los parámetros de ajuste para cada una de las muestras.

	C750	C600	C375	C330	C250	C215	C125
C_0 (Fg ⁻¹)	136	166	152	159	192	214	178
$A \cdot 10^3$ (mAcm ⁻²)	1.68	1.60	1.52	1.44	0.96	0.84	2.60

Tabla 4.7 Coeficientes de ajuste de la ecuación 4.20 para los xerogeles de carbón medidos por ciclos galvanostáticos de carga y descarga.

Los valores de C_0 son ligeramente mayores a los obtenidos experimentalmente a 1 mA cm⁻², como es de esperar, siendo el valor máximo de hasta 214 Fg⁻¹ para la muestra C215. Cuanto más abrupta es la caída, el parámetro de ajuste A tiene un valor mayor, por lo cual es un parámetro adecuado para evaluar las caídas y compararlas. Se observa que el comportamiento de A tiene relación con la estructura de carbón ya que a medida que el porcentaje de mesoporosidad aumenta y el porcentaje de microporosidad disminuye, A toma menores valores. A altas corrientes los microporos no son tan activos electroquímicamente como los mesoporos, que consiguen atenuar la caída de la capacidad con la densidad de corriente. Por ello los electrodos con valores altos de R/C (C750, C600), que poseen un mayor porcentaje de microporosidad, dan lugar a caídas más pronunciadas que los electrodos con R/C bajos (C250, C215). Este comportamiento se produce hasta que R/C toma valores por debajo de 215 (C125) ya que comienza a aparecer una pérdida de mesoporosidad por coalescencia de nanopartículas de carbón, apareciendo ventanas de poros muy estrechas. El estrechamiento de los mesoporos junto con la formación de microporos, que se forman no solo en el interior de las nanopartículas sino también entre agregados de partículas contiguos, da lugar a una restricción al transporte de electrolito en todo el material. De esta forma se crean cuellos de botella al transporte del electrolito en los procesos de carga y descarga, traduciéndose en un aumento de A en un 76% respecto a C215.

Por otro lado se ha evaluado la importancia del tamaño de los electrodos a la hora de cuantificar la capacidad por unidad de masa encontrando que al aumentar la masa existe una disminución de la capacidad específica principalmente a mayores densidades de corriente.

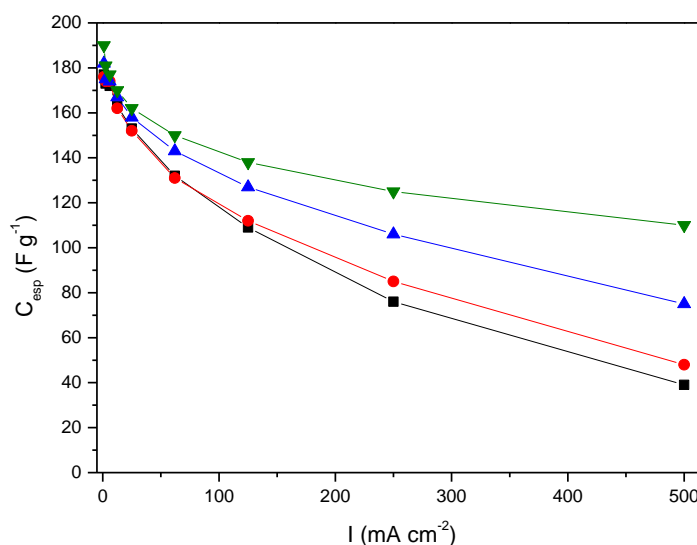


Figura 4.37 Caída de la capacidad específica frente a la masa de electrodo para la muestra C250: 15mg (verde), 40mg (azul), 80mg (rojo) y 120mg (negro).

A medida que aumenta la densidad de corriente la capacidad decrece en todos los casos entre un 40 y un 80% del valor a más bajas corrientes. Este comportamiento se debe, a que a altas densidades de corriente la penetrabilidad del electrolito en el electrodo no es total de forma que el electrolito no es capaz de acceder a la totalidad de los poros del material como observan otros autores (Frackowiak et al., 2001). Esto quiere decir que aparecen efectos cinéticos en la respuesta del electrodo, debido al tiempo de demora que se necesita para formar la doble capa eléctrica en todo el material, especialmente en las zonas más próximas al electrodo. A bajas densidades de corriente toda la superficie del material es activa, por ello todos los electrodos tienen una capacidad a corriente cero C_0 similar y toma valores entre 190-200 (no se muestran). A medida que la densidad de corriente aumenta hay poros que no pueden saturar su superficie con contraiones, siendo este proceso más acentuado si los poros están alejados de la disolución de electrolito. De esta manera la reducción de la capacidad con la intensidad tiene que ser mayor para pastillas gruesas.

Analizando la caída de la capacidad de la figura 4.37 en base a la ecuación 4.19 se obtienen diferentes valores de A que aumentan de forma lineal en función de la masa de electrodo como muestra la siguiente figura.

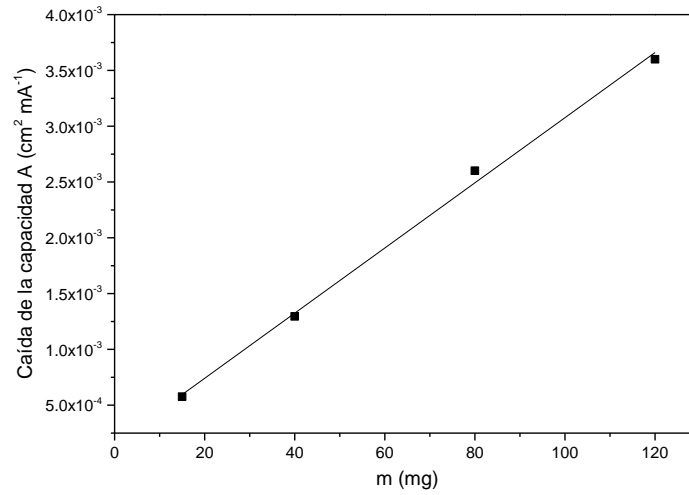


Figura 4.38 Dependencia del parámetro A de caída de la capacidad específica frente a la masa del electrodo para la muestra C250.

La razón de que parámetro A dependa de la masa se debe a que los electrodos tenían en todos los casos el mismo diámetro ($10.0 \pm 0.1 \text{ mm}$) lo que significa que la masa del electrodo es proporcional al grosor de los electrodos. Lo que en realidad la figura 4.38 revela es que la caída de la capacidad, expresada como el parámetro A, depende del grosor del electrodo como es de esperar en un fenómeno superficial. Del ajuste de esta figura se obtiene una pendiente de $1.57 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ mA}^{-1} \text{ mg}^{-1}$ que está relacionada con la variación de la capacidad en función del grosor y los canales del material, estando el material formado en todos los casos por los mismos granos de carbón. La ordenada en el origen A_0 tiene un valor de $2.92 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ mA}^{-1}$ y depende de la porosidad intrínseca del material. Para otro tipo de carbón con una porosidad más cóncava, como en el caso de los carbones obtenidos por activación de resinas, se esperaría que este valor fuera mayor.

Se puede expresar la caída de la capacidad de forma arbitraria como $I_{2/3}$, que es la densidad de corriente a la cual la capacidad electroquímica cae a dos tercios:

$$\ln\left(\frac{C_{2/3}}{C_0}\right) = -\sqrt{AI_{2/3}} \quad (4.21)$$

Despejando $I_{2/3}$ en función de A la ecuación 4.21 quedaría como (ec. 4.22):

$$I_{2/3} = \frac{0.164}{A} \quad (4.22)$$

Si la densidad de corriente $I_{2/3}$ definida en la ecuación 4.22 estuviera por debajo de los valores prácticos de trabajo de un supercondensador se podría considerar que la caída de la capacidad es demasiado grande para que el material fuera aplicable como electrodo en supercondensadores.

De Levie (de Levie, 1963) explico la caída de la capacidad en base a un modelo matemático que desarrolló para entender el transporte en los poros describiendo los poros del material como canales cilíndricos de diámetro uniforme y grosor semi-infinito. Lo que concluyo fue que imponiendo determinadas condiciones potencioestáticas o galvanostáticas (tanto por un potencial o un pulso de corriente) en la entrada de los poros que se encuentran en contacto con una disolución de electrolito que penetra en el poro, el potencial o la corriente dentro del poro cambia más lentamente cuanto mayor es la profundidad para acceder el poro. Con ello definió la fracción práctica de poros que son efectivos y toman parte en el proceso de carga (o descarga).

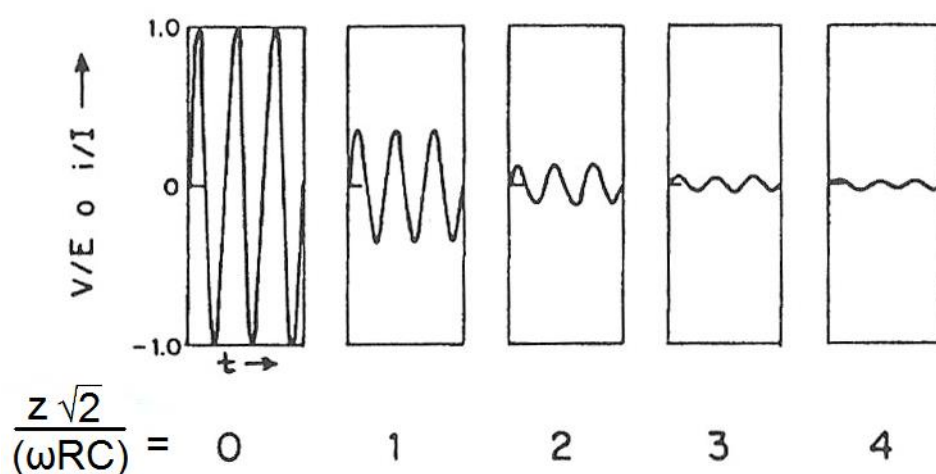


Figura 4.39 Respuesta del potencial V o de la corriente i a diferentes distancias z del orificio del poro en función del tiempo t cuando se introduce un potencial sinusoidal con una amplitud E o I .

La penetración de la profundidad aumenta con el tiempo de medida en corriente continua (potenciometría o amperometría) y disminuye con la frecuencia en las técnicas de corriente alterna.

Por lo cual a tiempos cortos o altas frecuencias los poros comienzan a no ser capaces de seguir las variaciones del potencial o de la corriente lo suficientemente rápido y en consecuencia existe una mayor dispersión de la capacidad. Después de un cierto tiempo o a bajas frecuencias la influencia de los poros comienza a ganar importancia porque la superficie interior del electrodo es mayor en comparación con la superficie exterior (Conway, 1999). Esto explica porque en la figura 4.37, independientemente de la masa, la capacidad a densidad de corriente baja (tiempos largos de medida) es prácticamente la misma. Mientras que a densidad de corriente alta, cuanto mayor es la masa de electrodo (y por lo tanto el grosor), mayor es la pérdida de capacidad. Estas conclusiones son muy importantes para reconocer las limitaciones de los supercondensadores asociadas con los dispositivos basados en materiales porosos, ya que para obtener buenas capacidades electroquímicas por gramo de material se necesitaría utilizar dispositivos en los cuales el electrodo supone una pequeña fracción de masa respecto al total, lo que supondría un volumen de condensador muy grande. La

investigación futura en este sentido debe ir encaminada a explorar diseños de electrodos que eludan estas limitaciones, facilitando la velocidad de carga y de descarga.

Shi (Shi, 1996) estudió las correlaciones entre la capacidad específica y la superficie, asumiendo que la capacidad por unidad de superficie microporosa (C_{mic}) es distinta de la capacidad por unidad superficie mesoporosa (C_{mes}). Entonces, la capacidad específica se puede expresar como:

$$C_{esp} = C_{mes} S_{mes} + C_{mic} S_{mic} \quad (4.23)$$

Donde C_{esp} es la capacidad específica una densidad de corriente de 0 mA cm^{-2} , S_{mes} y S_{mic} son las superficies mesoporosas y microporosas, respectivamente. Utilizando este modelo para nuestros materiales se obtiene la siguiente representación:

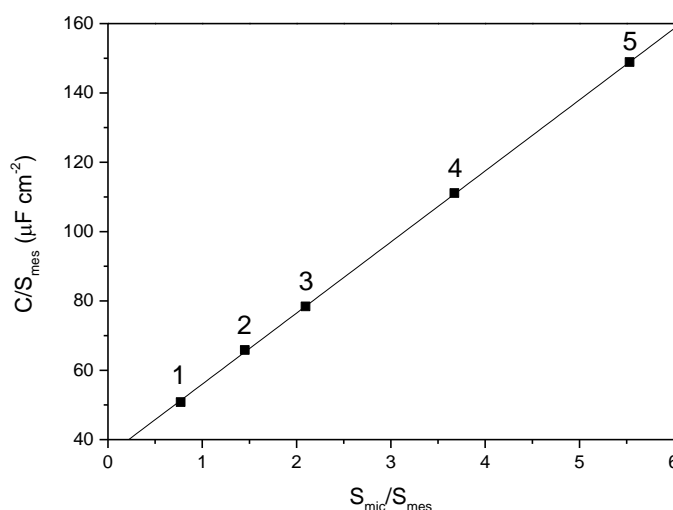


Figura 4.40 Representación de la capacidad total a 1 mA cm^{-2} por unidad de área frente a la relación de áreas: 1) C215, 2) C330, 3) C375, 4) C600, 5) C750.

Los coeficientes de C_{mes} y C_{mic} obtenidos fueron de $35.5 \mu F \text{ cm}^{-2}$ y de $20.5 \mu F \text{ cm}^{-2}$, respectivamente. Aunque el valor de C_{mic} se aproxima a los $15\text{-}20 \mu F \text{ cm}^{-2}$ obtenidos en la literatura para carbones activados con superficies BET entre 300 y $1300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Shi, 1996; Centeno et al., 2006), C_{mes} el valor de es notablemente mayor que los $4.5\text{-}7.5 \mu F \text{ cm}^{-2}$ habitualmente obtenidos (Shi, 1996; Centeno et al., 2006).

Para aceptar este tipo análisis habría que suponer que solo existen fenómenos puramente capacitivos o de doble capa. Pero también es posible que exista, adicionalmente, un aporte a la capacidad debida a la presencia de heteroátomos en la superficie del carbón (pseudocapacidad) teniendo en cuenta el porcentaje de oxígeno que contienen las muestras. El origen de la capacidad electroquímica de los carbones está sujeto de debate y se debe hacer una clara descripción de cuál es el peso de cada una de las componentes que pueden contribuir. Aunque en general la superficie porosa juega un papel fundamental a la hora de evaluar la capacidad total del material, está

aceptado que la química de los grupos que se encuentran en la superficie también contribuyen a la capacidad eléctrica de los condensadores (Conway, 1999). Se ha comprobado que utilizando como electrolito H_2SO_4 2M la capacidad específica depende tanto de la contribución de la superficie total (suma de la superficie mesoporosa y superficie microporosa) como de la presencia de grupos superficiales que contienen oxígeno (Centeno et al., 2007). Por ello, es importante cuantificar la importancia del fenómeno pseudocapacitivo en los materiales para optimizar el rendimiento de los carbones como supercondensadores. Además, como el electrolito puede reaccionar con el oxígeno superficial y descomponerse por oxidación, puede disminuir el rendimiento del electrodo durante los ciclos de carga y descarga a los que se someten estos materiales (Frackowiak et al., 2006).

En nuestro caso para evaluar la pseudocapacidad se realizaron ciclovoltametrías en una configuración de tres electrodos a muy bajas velocidades de barrido para una de las muestras y de esta forma se pudo observar que no existe una componente importante que contribuye a la capacidad total.

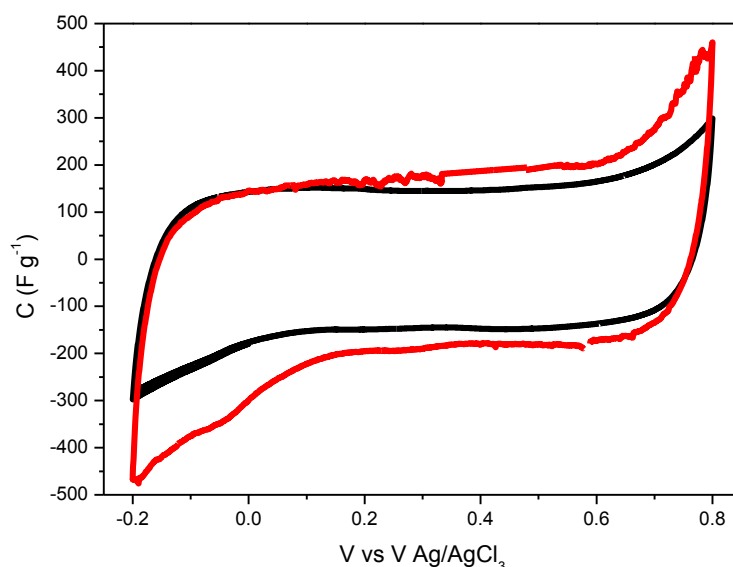


Figura 4.41 Medidas en tres electrodos de la muestra C330 a velocidades de barrido de 1 mV s^{-1} (negro) y 0.1 mV s^{-1} (rojo) utilizando como referencia un electrodo de Ag/AgCl .

Cuando los xerogeles de carbón se estudiaron individualmente en una celda de tres electrodos (fig. 4.41) se observa un comportamiento puramente capacitivo al no se apreciase una deformación del comportamiento rectangular ideal asociado a un supercondensador. Las medidas de tres electrodos sugieren la ausencia de una contribución a la capacidad total debida a reacciones faradaicas o al menos esta contribución no es significativa. Estos resultados están de acuerdo con los encontrados en la literatura para este mismo tipo de xerogeles de carbón (Calvo et al., 2010) donde se obtienen ciclovoltamogramas con una forma prácticamente rectangular. Tan solo se

observan desviaciones por encima de 0.7 V y por debajo de -0.1V, que corresponde con 0.9 y 0.1V con respecto al electrodo de hidrógeno. Estas desviaciones, que se pueden apreciar en todas las voltametrías cíclicas (especialmente a bajas velocidades de barrido), son consecuencia de las reacciones de oxidación reducción:



La razón de que no exista una pseudocapacidad significativa en estas muestras se debe a que al durante la síntesis estos carbones fueron sometidos a un tratamiento térmico antes de ser medidos, que además de transformar las resinas en carbón, eliminó los principales grupos funcionales que pueden dar lugar a reacciones faradaicas en la superficie como ya se mostraba en la Figura 3.8. El análisis por temperatura de desorción programada (TPD) mostró que no había un porcentaje apreciable de oxígeno eliminable como CO y CO₂. Esto se debe a que la pirolisis fue realizada hasta 900°C, temperatura lo suficientemente alta como para que eliminar la mayor parte del oxígeno superficiales. Esta es la razón por la que no se aprecia un efecto pseudocapacitivo procedente de grupos funcionales oxigenados en la superficie del carbón amorfo.

Estos resultados están de acuerdo con otros autores que utilizan carbones activados con pseudocapacidad y los tratan térmicamente a 600°C y 1000°C (Ruiz et al., 2007). A 600°C observan una reducción de la pseudocapacidad debida a una disminución del contenido de oxígeno y a 1000°C observan la desaparición total de la pseudocapacidad debida a la eliminación total de los grupos funcionales responsables de las reacciones faradaicas. Cuando la obtención de los carbones se lleva a cabo a baja temperatura (Barranco et al., 2012) es importante evaluar por TPD el contenido de grupos funcionales que dan lugar a CO y CO₂ ya que en este caso si existen grupos que contribuyen de forma significativa a la capacidad total. Esto significa que el origen de que la capacidad por unidad de superficie sea tan elevada no es un efecto de la pseudocapacidad. Parece que no es suficiente con que haya superficie accesible al electrolito, es esencial además que esta superficie sea convexa como es el caso de las nanopartículas. Es posible que la superficie convexa permita una mayor densidad superficial de cargas que una cóncava, lo que conduce a una mayor capacidad por unidad de área.

Aunque los resultados muestran que los xerogeles de carbón siguen el modelo de Shi, no es suficiente para explicar el comportamiento de los carbones, por las limitaciones que tiene al considerar de la misma forma mesoporos pequeños (3-10nm) y mesoporos grandes (40-50nm). Aceptando estas limitaciones y teniendo en cuenta que no existen fenómenos pseudocapacitivos significativos, en este trabajo se emplea un modelo de volumen electroquímico efectivo (Olivares et al., 2014) para el tratamiento de la capacidad. Este modelo es capaz de discriminar entre mesoporos grandes y pequeños al utilizar directamente las distribuciones de poros ha sido previamente utilizado en baterías de litio-aire (Olivares et al., 2014) y sus fundamentos básicos se explican con detalle en el apéndice A6.

A continuación, se muestran los resultados del análisis con el modelo mencionado anteriormente. Los diagramas de la figura 4.42 corresponden a los xerogeles de carbón medidos como supercondensadores en medio ácido a tres densidades de corriente diferentes (2.5, 62 y 500 mA cm²). Estos resumen para cada pareja d y D₀ probado la calidad del ajuste y la pendiente resultante.

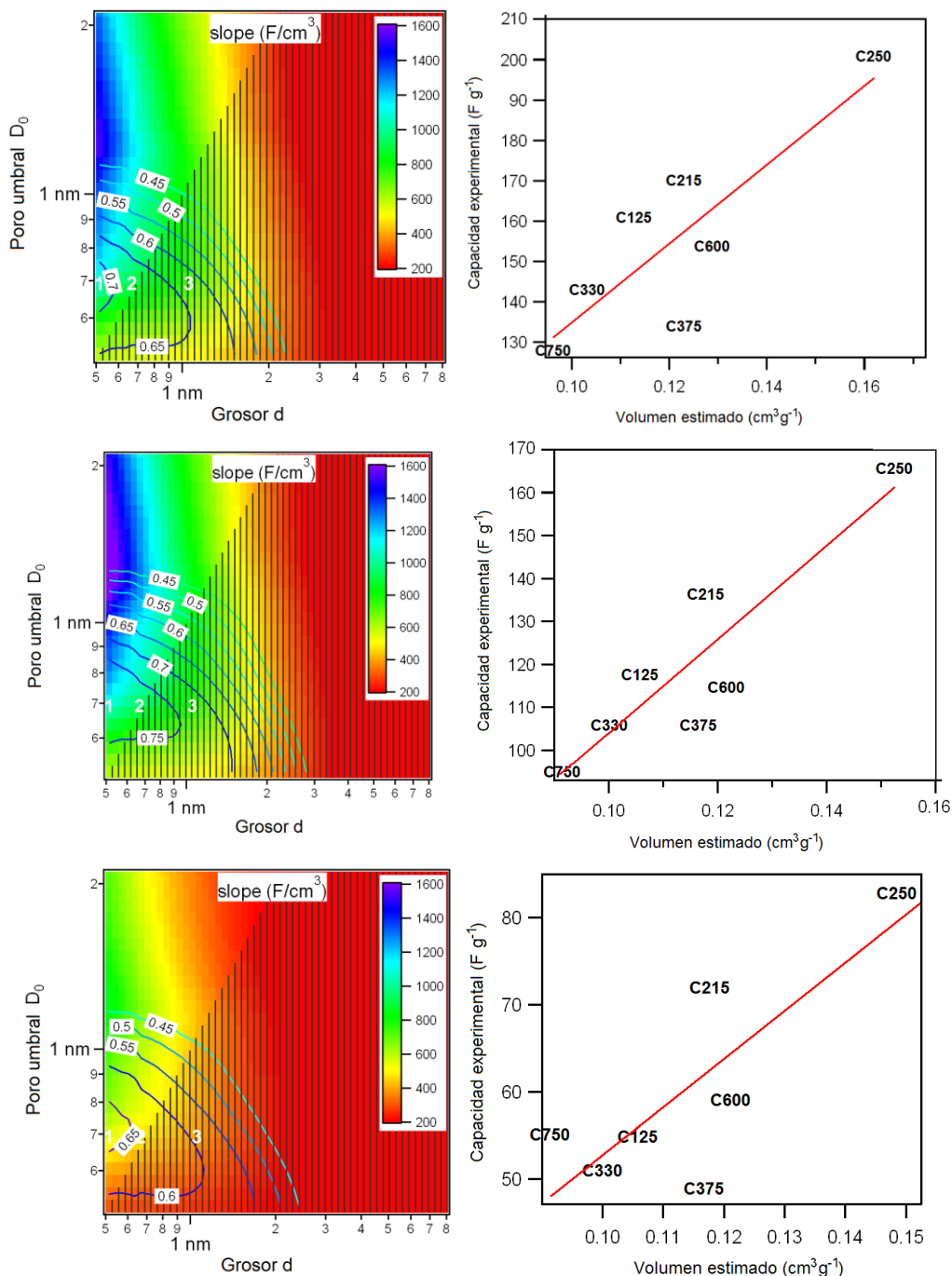


Figura 4.42 Mapas 2D (izquierda) y ajuste de la capacidad frente al volumen eficaz para los xerogeles de carbón medidos como supercondensadores a 2.5 (arriba), 62 (centro) y 500 mA cm⁻² (abajo).

El coeficiente de correlación R^2 se representa como curvas de nivel y la pendiente ajustada como colores de fondo. Las líneas negras es donde $D_0 < d$ que físicamente no tiene sentido físico ya que supondría que habría iones en poros más pequeños que su tamaño. Las figuras de la derecha tienen relación con los mejores ajustes en cada caso.

Lo que consigue el modelo principalmente es calcular un poro umbral de 0.7nm, por debajo del cual no hay actividad electroquímica, en base al análisis de coeficientes de correlación R^2 del ajuste de la capacidad experimental en función de un volumen de poro eficaz. Como muestran los mapas de la figura 4.42, los mejores ajustes en los tres casos se encuentran para un valor de D_0 alrededor de 0.60nm con valores de R^2 de 0.7, existiendo un aumento progresivo de D_0 hasta 0.7-0.8 con la densidad de corriente. Estas figuras también indican que algunas muestras con altos volúmenes de poro formados por mesoporos grandes (C750), poseen una capacidad específica más baja que el resto porque estos volúmenes no son electroquímicamente aprovechados. Además, el mapa 2D revela que los poros más interesantes se encuentran en todos los casos por encima de un nanómetro porque son los que mayor capacidad tienen por unidad de volumen. Esta es la razón de que la muestra C215 sea la que mejores prestaciones electroquímicas ofrece al tener mesoporos de menor tamaño y a la vez, según el análisis de Dubinin (tabla 3.4), poseer un microporo medio ligeramente superior a un 1nm. Los resultados de este modelo son consistentes con los de la literatura donde se comprueba que las mayores capacidades por unidad de área superficial se obtienen cuando el tamaño de poro es próximo al radio de las especies iónicas (Largeot et al., 2008). La razón de ello es que la separación de los iones positivos y negativos se produce dentro de los poros consiguiendo de esta forma un alto nivel de separación de carga que a su vez se traduce en una mayor capacidad electroquímica (Merlet et al., 2012).

Para evaluar la estabilidad y el ciclo de vida útil de los electrodos se realizaron 15000 ciclos de carga-descarga a una densidad de corriente de 62.5 mA cm^{-2} .

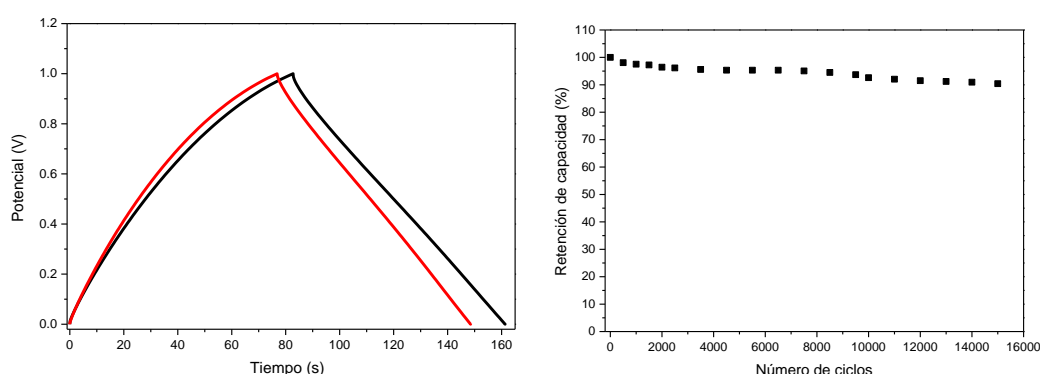


Figura 4.43 Izquierda: Ciclos de carga 1 (negro) y 15000 (rojo) para C215. Derecha: Retención de la capacidad específica en función del número de ciclos para C215.

En esta figura se observa una disminución del tiempo total del ciclo como consecuencia de una disminución de la capacidad de la celda de un 6%. Si comparamos la pérdida de capacidad en función del número de ciclos observamos que hay dos caídas: en la primera hay una caída entre un 2 a un 3% de la capacidad y se produce prácticamente al comienzo, la segunda se observa tras el ciclo 10000 y apenas supone un 5%.

Además de los cálculos de la retención de la capacidad, se evaluó la variación de la ESR y la eficiencia de la celda a partir de las ecuaciones A.39 y A.42 del apéndice. La siguiente figura, muestra un pequeño aumento de la ESR y una ligera disminución de la eficiencia respecto al número de ciclos.

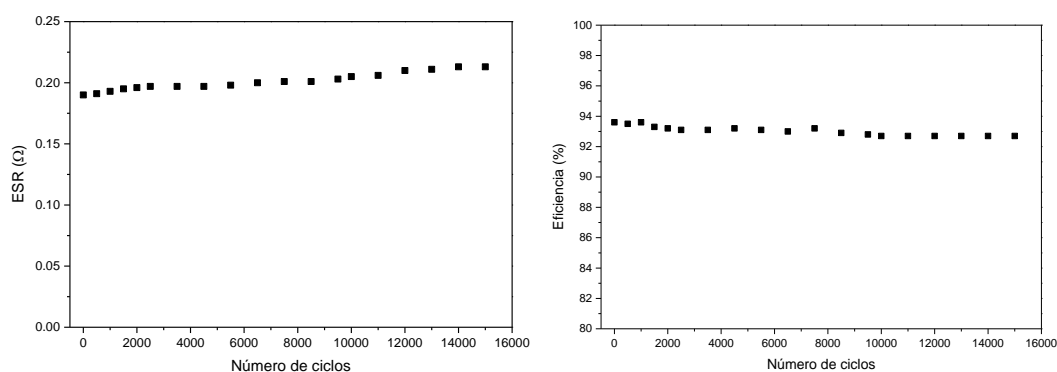


Figura 4.44 Variación de la ESR y de la eficiencia con el número de ciclos para el carbón C215.

Se observan dos aumentos de ESR que coinciden con los ciclos donde se producía una pequeña caída de la capacidad de la celda. Este aumento es debido a problemas de contacto entre el colector y el electrodo. Durante un número elevado de ciclos de carga-descarga ininterrumpidos parte del electrolito difunde a través de los colectores de grafito, produciendo la corrosión de los puntos de contacto entre el electrodo y el colector. En cuanto a la eficiencia del sistema se observa una pequeña disminución desde el 94% para el primer ciclo hasta el 93% para el ciclo 15000. Se puede concluir que estos electrodos son estables frente a múltiples ciclos de carga y descarga. En relación a la disminución de la capacidad, ésta no llega a un 10% por lo que se puede considerar que con 15000 ciclos de carga-descarga no se ha superado la vida útil del dispositivo (EUCAR, 2003). Por otro lado, el aumento del 15% de la ESR no es suficientemente grande para considerar que el electrodo se ha degradado y que el dispositivo no es operativo.

Los condensadores electroquímicos basados en materiales de carbón porosos son conocidos por sufrir problemas relacionados con el transporte a los poros más pequeños (Qu, et al., 1998). Es difícil conocer el mecanismo exacto del transporte dentro de los poros ya que hay muchos factores como la conectividad, tortuosidad, distribución y forma de los poros o la naturaleza del electrolito que deben ser considerados (Zeller et al., 2012). Entre estos factores, el transporte a los poros más pequeños y la distancia de difusión son los más importantes de forma que si éstos toman valores grandes existirá

una caída de potencial importante y se reducirá la superficie accesible para el ión a altos valores de corriente, de forma que el rendimiento del condensador caería (Wang et al., 2008).

Para evaluar la caída de la capacidad asociada a la caída de potencial por problemas de difusión se realizaron voltametrías cíclicas a diferentes velocidades de barrido. Esta técnica además muestra, de forma alternativa, los mismos resultados a los obtenidos por GCPL dando robustez a la capacidad obtenidas para estos materiales. La siguiente figura muestra los perfiles de dos muestras.

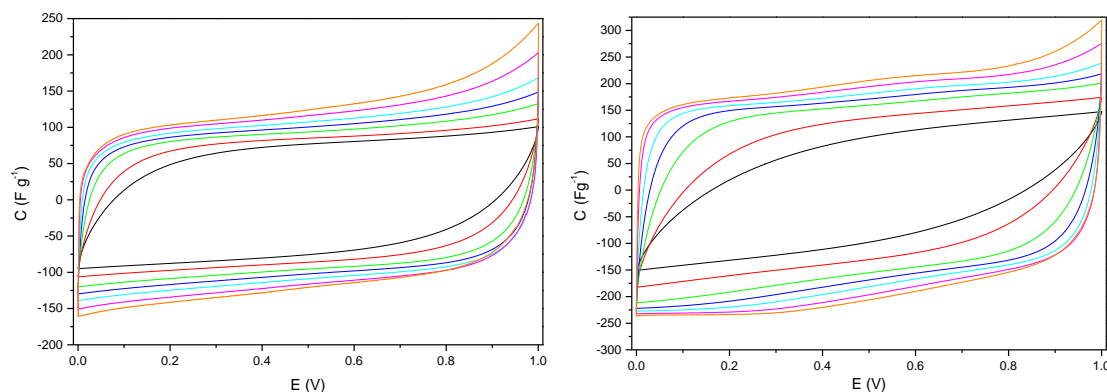


Figura 4.45 Voltametrías cíclicas de las muestras C750 (izquierda) C215 (derecha) a velocidades de barrido: 100 (negro), 50 (rojo), 20(verde), 10 (azul oscuro), 5 (azul claro), 2 (rosa), 1mV s⁻¹ (naranja).

Como revelan las voltametrías cíclicas, la forma de las curvas es rectangular a bajas velocidades de barrido en ambos materiales. Al aumentar la velocidad de barrido se pierde progresivamente la rectangularidad, por una caída de la capacidad, siendo este efecto más marcado en la muestra C215. Este comportamiento es consecuencia de la estructura porosa de los materiales. En el electrodo C750, que está formada por una red de poros más grandes, existe una alta capacidad específica volumétrica, a altas corrientes, que favorece una mayor proporción de poros que contribuyen eficazmente al transporte (Zhang et al., 2013).

La espectroscopía de impedancia es un método potente para estudiar la penetración de la corriente alterna en el sistema poroso de materiales que se utilizan como supercondensadores e ilustra cuantos iones solvatados son capaces de acceder a los poros a determinadas frecuencias (Xing et al., 2009). Esta técnica proporciona información adicional sobre el transporte en estos materiales. La figura 4.46 muestra una representación de Nyquist típica de estos materiales.

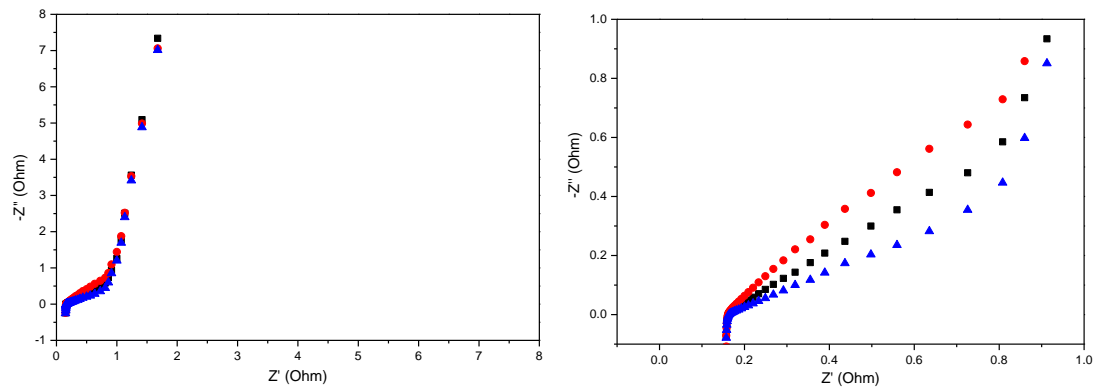


Figura 4.46 Representación de Nyquist de los carbones C750 (rojo), C330 (negro) y C215 (azul) (izquierda). Ampliación del diagrama de Nyquist (derecha).

En todos los casos las celdas exhibieron el mismo perfil, que corresponde al circuito equivalente de primer orden que se define en el apéndice A5.1: Los primeros puntos (altas frecuencias) están relacionados con la ESR que tiene un valor de entre 0.10 y 0.20Ω y puede descomponerse en la resistencia de la difusión de los iones del electrolito, la resistencia asociada con el monolito y el contacto monolito-colector en la celda. A continuación, la curva muestra una pendiente de 45° asociada a la respuesta del warbourg del circuito equivalente (A5.1) y finalmente, a bajas frecuencias, se muestra un comportamiento capacitivo donde la curva tiene una tendencia casi vertical.

Considerando que nuestro sistema se ajusta a éste circuito equivalente se ha calculado la dependencia de la capacidad relativa C' y la capacidad disipativa C'' (apéndice A5.2.3). En la figura 4.47 se han omitido las frecuencias superiores a 10Hz , ya que no forman parte de los fenómenos que suceden en el condensador y por lo tanto la capacidad es cero:

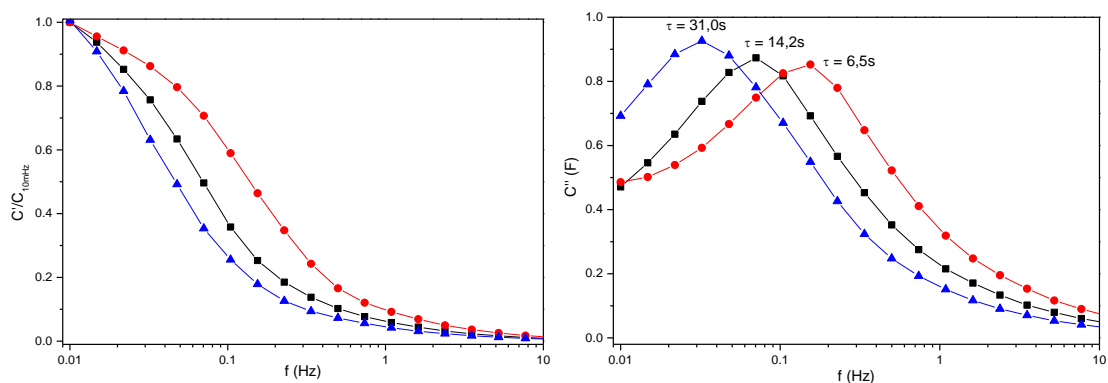


Figura 4.47 Diagramas de las muestras C750 (rojo), C330 (negro) y C215 (azul) que muestran: la dependencia de la capacidad relativa $C'/C'_{10\text{mHz}}$ (izquierda) y la capacidad disipativa C'' frente a la frecuencia en forma logarítmica (derecha).

La capacidad de todas las muestras disminuye con el incremento de la frecuencia (figura 4.47 izquierda), lo cual indica que los iones del electrolito no pueden penetrar en

los microporos a altas frecuencias. Los materiales que contienen mesoporos más grandes mantienen su capacidad sobre un rango de frecuencias mayor que los electrodos que tienen mesoporos más pequeños que exhiben una caída más acentuada y experimentan una reducción de la capacidad del 20-30% a 100mHz. La mayor capacidad obtenida en la muestra C750 a altas frecuencias se debe a que posee una estructura porosa que favorece la rápida difusión del electrolito. Estos resultados están de acuerdo con la caída de la capacidad que se observaba en las voltametrías cíclicas al aumentar la velocidad de barrido, de forma que cuanto mayor son los mesoporos, mejor es la penetración del electrolito a altas corrientes. Esto nos lleva a considerar que en el mecanismo de formación de la doble capa eléctrica se produce la exclusión de los iones a la carga del electrodo. Es esta exclusión la que aumenta de manera considerable la capacidad de los electrodos por unidad de área, pero a la vez origina la dispersión capacitiva (perdida energética por disipación de calor) y la pérdida de capacidad a altas corrientes, velocidades de barrido o altas frecuencias. En cuanto a las medidas de capacidad disipativa, el tiempo de relajación característico es menor cuanto mayor es el tamaño de los mesoporos. Este tiempo de relajación característico se estima tomando el punto donde C'' es máximo, correspondiendo con el 50% de la capacidad tal y como se define para el circuito equivalente (Conway, 1999).

Xerogeles de carbón activados

La respuesta electroquímica de los diferentes xerogeles de carbón activados, descritos en el apartado 3.3.2., como electrodos en supercondensadores se obtuvo realizando medidas galvanostáticas de carga-descarga a diferentes densidades de corriente.

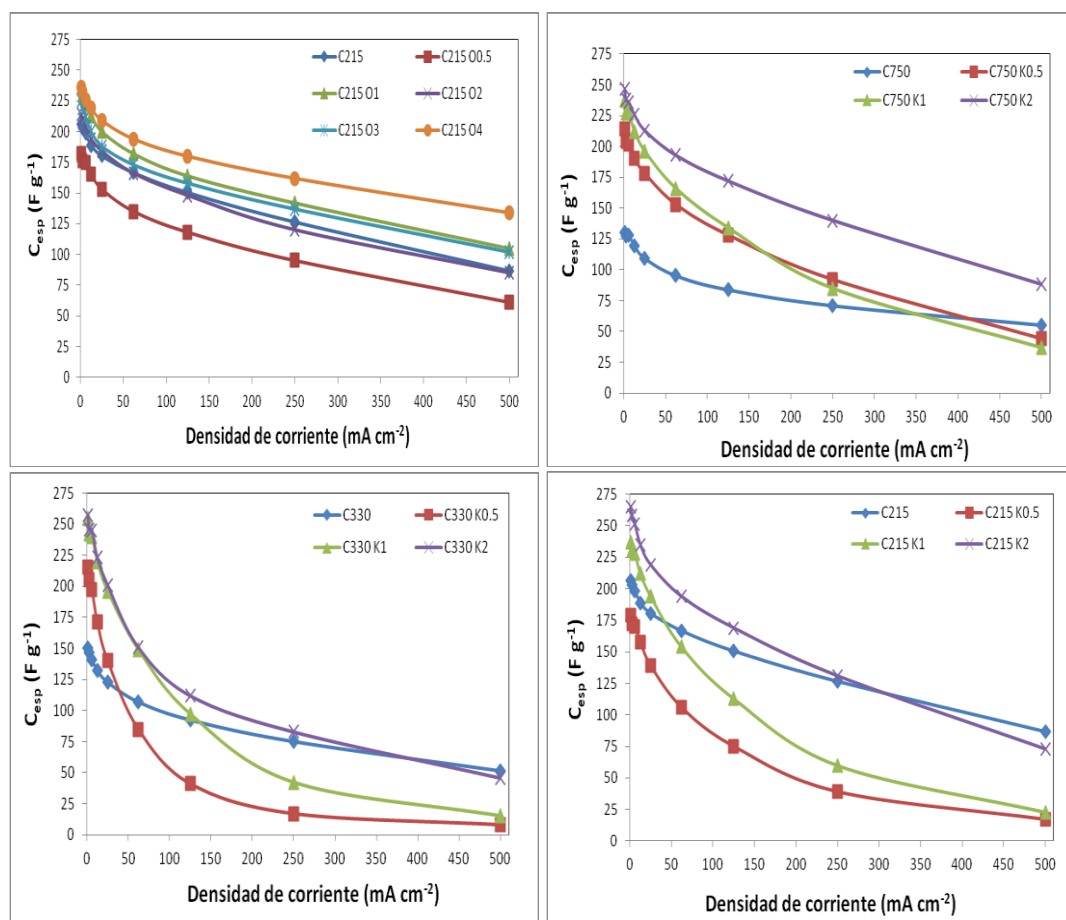


Figura 4.48 Capacidad específica en función de la corriente de los diferentes xerogeles de carbón obtenidos por activación: xerogeles de carbón C215O (arriba-izquierda), C750K (arriba-derecha), C330K (abajo-izquierda) y C215K (abajo-derecha).

En general se aprecia que, a pesar de un aumento considerable del área BET, la capacidad a bajas corrientes no experimenta un aumento en la misma proporción, independientemente del tipo de activación. En algunos casos (C215K0.5 y C215 O.5) la activación da lugar a capacidades incluso menores que las del xerogel de carbón original (C215). Las prestaciones aumentan más notablemente cuanto mayor microporosidad tiene el carbón original. Si comparamos estos electrodos con otros electrodos de carbones activados de la literatura que poseen superficies similares, dependiendo de con que trabajos se realice la comparación nuestros electrodos tienen mejores o peores prestaciones. De esta forma se encuentra que las capacidades obtenidas en este trabajo son ligeramente menores (Calvo et al., 2010; Calvo et al., 2010), similares (Ruiz et al., 2007; Fuertes et al., 2004) o incluso mucho mayores (Wen et al., 2009) en comparación con otros carbones de la literatura. Realizando una comparación general con los resultados de otros autores en base a la relación capacidad específica por unidad de superficie BET, se obtienen un valor entre 14 y 24 $\mu\text{F cm}^{-2}$. Estos valores, al contrario que los xerogeles de carbón no activados, se encuentran en un intervalo típico para carbones activados (Centeno et al., 2007; Centeno et al., 2006), lo que significa que la activación aumenta la superficie BET, aunque no toda esa superficie

contribuye a la capacidad. Esto se puede deber a una compactación que sufre el carbón por la acción corrosiva del KOH en la activación, provocando que algunos poros se vuelvan inaccesibles electroquímicamente. Para xerogeles de carbón con mesoporos pequeños (C215) un bajo nivel de activación, tanto de resinas como de carbones, solo consigue abrir microporos de un diámetro tan reducido que no consiguen compensar la pérdida de capacidad. Este efecto no se observa en las muestras con mesoporos mayores ya que la capacidad a bajas intensidades siempre crece con el nivel de activación del KOH.

La activación de las resinas da lugar a capacidades muy parecidas, a bajas densidades de corriente, a la de los electrodos obtenidos por activación de carbones, pero caídas más bruscas a altas densidades de corriente. Realizando el análisis de estas caídas en base al parámetro A de la ecuación 4.19, en el caso de activación de carbones se obtiene un valor muy parecido ($0.90\text{--}1.22 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \text{ mA}^{0.5}$) al de los xerogeles sin activar. Sin embargo, la activación de resinas da un valor de A entre 13.2 y $15.6 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \text{ mA}^{0.5}$ que aumenta en función del nivel de activación. En este punto conviene recordar que cada tipo de activación da lugar a un tipo de porosidad, que en el caso de la activación de resinas tiene una menor conectividad. La razón está en la destrucción de la mesoporosidad de la resina con el ataque del KOH, y la fabricación de microporos difícilmente conectados. Mientras que la activación de carbones mantiene el tipo de porosidad del precursor de carbón original (Zubizarreta et al., 2008b).

Si se ajustan estos los resultados de los carbones de la figura 4.49 al modelo de Shi se obtiene la siguiente representación.

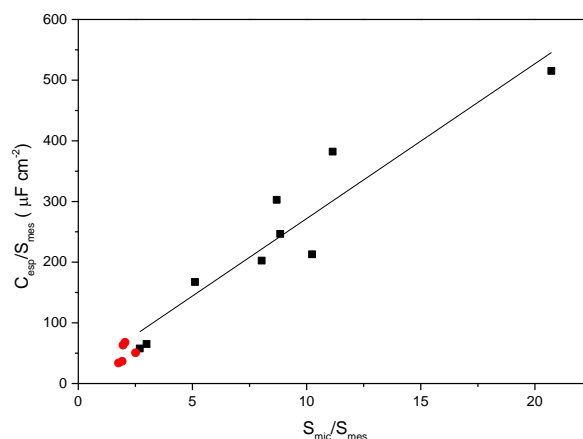


Figura 4.49 Representación de Shi para xerogeles de carbón activados. Xerogeles de carbón obtenidos por activación de carbón (rojo) y xerogeles de carbón obtenidos por activación de resinas (negro).

En este caso, la calidad del ajuste de la figura 4.49 no es tan buena como la de la figura 4.37, ya que esta vez el ajuste no se ha realizado con carbones con un origen común, sino que hay una amplia variedad de texturas obtenidas mediante las diferentes aproximaciones de activación. Es decir, la figura 4.49 indica que es insuficiente el análisis de Shi cuando las texturas de los materiales son tan diversas.

De la representación se obtiene un valor de C_{mes} de $3.5\mu F\text{ cm}^{-2}$ que, al contrario que sucedía con xerogeles de carbón no activados, está próximo a los $4.3\text{-}7.5\mu F\text{ cm}^{-2}$ que muestra la literatura (Shi, 1996; Centeno et al., 2006). El valor de obtenido para C_{mic} ($26.5\mu F\text{ cm}^{-2}$) también está de acuerdo con los $15\text{-}20\mu F\text{ cm}^{-2}$ habitualmente obtenidos para carbones activados de diferente origen (Shi, 1996; Centeno et al., 2006).

Como ya se observaba en los xerogeles de carbón sin activar, a medida que aumenta la densidad de corriente los valores de capacidad decrecen. Este comportamiento es general en supercondensadores y se debe a que a altas densidades de corriente los iones del electrolito no son capaces de acceder eficazmente a toda la porosidad del material (Frackowiak et al., 2001). Analizando esta caída, se observa que en los xerogeles de carbón activados O (obtenidos por activación de xerogeles de carbón) es similar a los xerogeles de carbón sin activar. Por otro lado, en xerogeles de carbón activados K (obtenidos por activación de las resinas) esta caída es considerablemente más pronunciada hasta tal punto que las curvas de capacidad frente a densidad de corriente cortan a las de los materiales de carbón originales (a altas densidades de corriente). La causa de ello se debe la conectividad de los poros como consecuencia del tipo de porosidad (fig. 3.26) que muestran los xerogeles de carbón obtenidos por activación de las resinas. La existencia de poros que actúan de cuellos de botella y dan lugar a histéresis anchas, limitan el acceso del electrolito a los poros, siendo este efecto más visible cuando se trabaja a altas densidades de corriente.

Xerogeles de carbón con moldes poliméricos

Para evaluar el efecto en la capacidad de la creación de macroporos en la estructura de los xerogeles utilizando moldes poliméricos, se realizaron ciclos de carga y descarga para tres muestras y se compararon con el xerogel de carbón obtenido de las resinas sin moldes que posee mayores mesoporos (C750). Textualmente, Las tres muestras son fundamentalmente microporosas, con superficies muy similares, siendo la diferencia fundamental la distribución de mesoporos y la presencia de microporosidad en la superficie de las esferas huecas que ha dejado el molde. El tamaño de los depósitos macroporosos generados en la estructura del xerogel ($D_{C54R/P\ 2.2} = 70\text{nm}$, $D_{C54R/P\ 2.2} = 60\text{nm}$, $D_{C54R/P\ 2.2} = 90\text{nm}$), y además, C54 R/P 2.2 la mesoporosidad es ligeramente menor que en los xerogeles de carbón sin moldes. Como muestra la siguiente figura, ninguna de estas variables afecta de forma significativa a la capacidad específica.

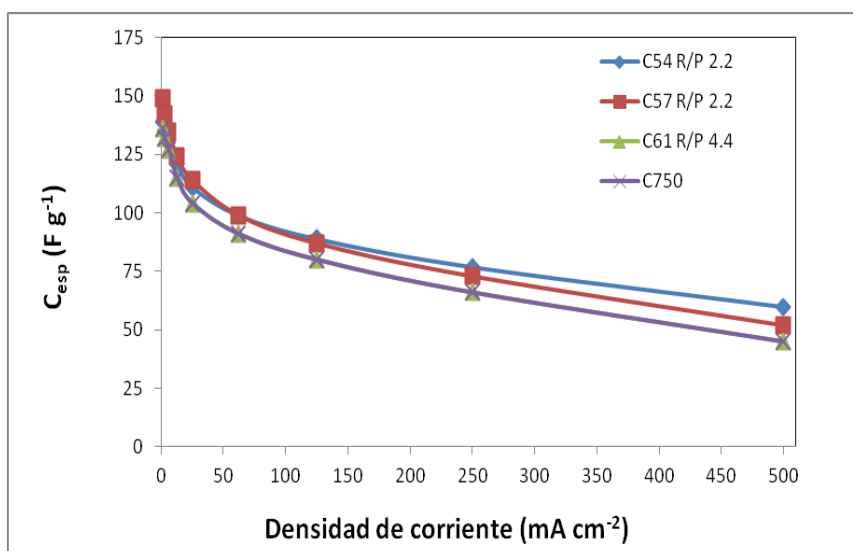


Figura 4.50 Capacidad específica en función de la corriente de tres xerogeles de carbón obtenidos utilizando moldes poliméricos y para el xerogel de carbón C750. La muestra C750 está superpuesta a la C61 R/P 4.4, por ello es difícil distinguirlas en la figura.

A pesar de la diferente textura de los tres xerogeles de carbón (tamaño de macroporo, conectividad de la porosidad), no existen diferencias significativas en la capacidad específica entre las tres muestras. Esto significa que la capacidad depende fundamentalmente de los parámetros texturales de los xerogeles de carbón y no experimenta ninguna mejora por el hecho de introducir depósitos de 100nm. Sin embargo, si se divide la capacidad específica por la densidad del material se observa que la capacidad volumétrica en cada caso es muy diferente. La presencia de mesoporos y macroporos con diámetros mayores de 5 nm no tiene una importancia relevante en la caída de la capacidad con la intensidad. La muestra C54 R/P2.2 tiene la menor pérdida de capacidad, y puede deberse a su baja densidad producto de la presencia de poros que ha dejado el molde y el bajo pH de la mezcla formadora de la resina.

El motivo de que no exista una mejora en las prestaciones se debe a que la polarización (debida a la carga-descarga) es un fenómeno superficial que sucede en un rango nanométrico (doble capa de Helmholtz) y lejos de esa región del electrodo la disolución se encuentra eléctricamente equilibrada. En relación con los modelos de doble capa descritos en el apéndice (A5.3.1), la escala a la que se llevan a cabo los fenómenos asociados a la formación de esta doble capa es mucho más pequeña que el tamaño de los depósitos para que estos puedan tener un efecto claro sobre la capacidad. Es llamativo ver que las prestaciones electroquímicas de la muestra C57 R/P2.2 son ligeramente mejores que la de la muestra C61 R/P4.4, a pesar de tener una superficie BET menor (555 frente a 644 m² g⁻¹). Esto solo se puede explicar admitiendo que la contribución a la capacidad electroquímica por unidad de área de los mesoporos es mayor, ya que la muestra C57 R/P2.2 tiene una superficie mesoporosa de 154 m² g⁻¹ frente a los 66 m² g⁻¹ de la muestra C61 R/P4.4. La figura también muestra que la capacidad y la forma de la curva es la misma que en el xerogel de carbón no activado C750 que es el único que es macroporoso.

Xerogeles de carbón no activados y activados con polioxometalato

Se desarrollaron electrodos para condensadores basados en materiales híbridos de xerogeles carbón con un polioxometalato (POM), que es óxido metálico de tamaño nanométrico electroquímicamente activo que refuerza la capacidad de los electrodos. La elección de polioxometalatos, para introducir procesos pseudofaradaicos en las matrices de carbón, es debido a que, en comparación con otros óxidos metálicos, tienen una gran reversibilidad y un tamaño suficientemente pequeño (0.8 nm) que les proporciona una actividad electroquímica por unidad de volumen muy alta (Ruiz et al., 2012).

Los polioxometalatos son una amplia familia de polianiones que resultan de la condensación de aniones volframato, molibdato o vanadato. En este trabajo nos centraremos en un tipo de heteropolianiones de molibdeno con estructura de Keggin (Kozhevnikov, 1998): el $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

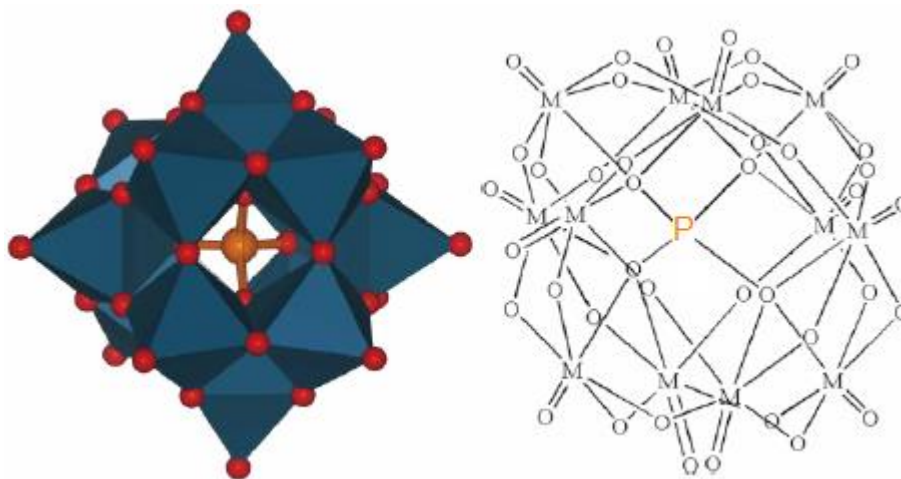


Figura 4.51 Estructura tipo Keggin $[\text{PM}_{12}\text{O}_{40}]$ donde $\text{M} = \text{Mo}$ (Pope, 1983).

Los materiales híbridos producidos combinan una matriz conductora de carbón que posee una capacidad de almacenamiento de doble capa derivada de la alta superficie porosa, con una capacidad de tipo faradaica asociada a la actividad redox reversible que proporciona el óxido metálico. Para ello se probaron diferentes cargas de POM para el xerogel de carbón no activado C215 y para tres xerogeles de carbón procedentes de la activación de este mismo xerogel de carbón.

Los soportes que se utilizaron para la introducción del POM fueron el xerogel de carbón C215 y tres carbones activados con superficies BET entre 600 y 1800 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ (C215 O0.5, C215 O1 y C215 O3). Las características texturales se muestran con más detalle en la tabla 3.6.

Para la síntesis se prepararon seis disoluciones de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en agua de concentraciones 0.25, 1, 2, 5, 10, y 20 mM. Seis electrodos de carbón de los soportes se pusieron en contacto con 7 mL de cada una de las disoluciones de POM. Las disoluciones se infiltraron a vacío durante aproximadamente 15 minutos hasta no

observarse burbujeo y posteriormente se dejaron los electrodos 24 horas en contacto con la disolución. Después se lavaron los electrodos varias veces con abundante agua destilada y se secaron en un horno a 100°C. La cantidad de POM adsorbida en el carbón fue determinada gravimétricamente en una primera aproximación por la diferencia de peso entre el electrodo antes y después de introducir el POM. Adicionalmente, con la intención comparar estos resultados, se realizó el análisis termogravimétrico descomponiendo la muestra hasta 900°C para determinar la cantidad de POM en cada matriz de carbón. Se comprobó que entre ambos métodos no existían diferencias significativas para la determinación del POM en la matriz de carbón, y se decidió utilizar los datos de pesada para la determinación de la isoterma de adsorción del POM. Los electrodos resultantes fueron etiquetados como C250 Ox POMy, siendo x el nivel de activación del xerogel de carbón que actúa como soporte e y la concentración de la disolución inicial de POM con la que se infiltró el electrodo.

Representando la carga de POM por gramo de soporte en función de la concentración de POM en el equilibrio se obtiene la siguiente figura.

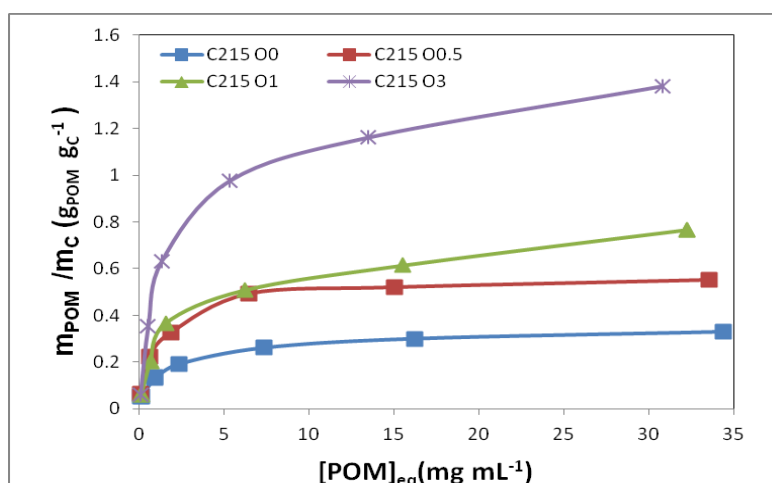


Figura 4.52 Masa de POM adsorbida por gramo de carbón frente a la concentración de POM de la disolución en el equilibrio.

A pesar de que las condiciones de síntesis son las mismas, la figura 4.52 revela que cuando se parte de un soporte no activado (C215) o el nivel de activación es bajo (C215 O0.5) se cumple el modelo de Langmuir (Langmuir, 1916; Langmuir, 1918) para la adsorción del POM. Sin embargo, cuando el nivel de activación pasa de moderado (C215 O1) a alto (C215 O3) la isoterma no se ajustó al modelo de Langmuir, siendo el modelo de Freundlich (Freundlich, 1926) el que explica mejor la adsorción de POM en el carbón. La razón de ello es que en las muestras donde no hay activación (o el nivel de activación es bajo) la porosidad está definida por mesoporos y microporos que tienen distribuciones en rangos estrechos bien definidos. Este escenario se aproxima considerablemente a lo que supone el modelo de Langmuir donde la superficie de adsorción es homogénea, encontrándose la adsorción localizada en centros de adsorción que son energéticamente equivalentes. En cuanto a las muestras C215 O1 y C215 O3, la

activación dota al material de superficies porosas más heterogéneas que no satisfacen el modelo de Langmuir. Esta gama multimodal de poros de 2 a 4nm que se crea es lo suficientemente ancha para que la distribución de poros sea continua y no se puedan diferenciar dos distribuciones de poro separadas (fig. 3.24). Además, como el tamaño de los poros que se crean es próximo al tamaño del POM (0.8nm), existen múltiples centros de adsorción que poseen diferentes energías.

El estudio comparativo de la morfología de los xerogeles de carbón respecto a los materiales híbridos se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM). Al mismo tiempo se identificó, cualitativamente, la presencia de los elementos que componen el material, utilizando un espectrómetro de energía dispersiva de rayos X (EDX) acoplado al microscopio electrónico. A continuación se presenta una imagen de HR-TEM para uno de los materiales híbridos sintetizados (fig 4.53).

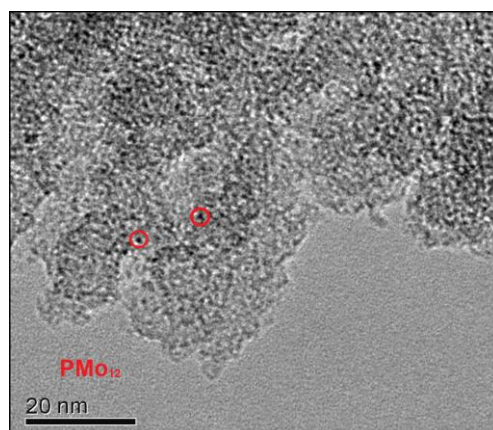


Figura 4.53 Imagen de HR-TEM de la muestra C215 con POM. Los puntos marcados con un círculo en rojo corresponden al POM.

En la figura se aprecia como el polianión de Molibdeno (PMo_{12}), señalado en color, está distribuido de forma más o menos homogénea por toda la matriz del xerogel de carbón, estos clusters de molibdeno tienen un tamaño aproximado de 1nm.

La determinación de la naturaleza química de los elementos que forman el PMo_{12} mediante medidas de microanálisis por EDX se muestra a continuación.

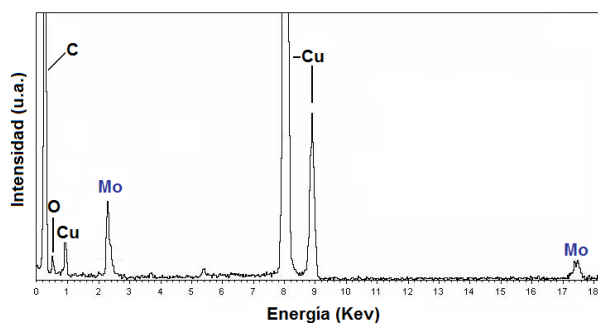


Figura 4.54 Espectro EDX por HR-TEM para uno de los materiales híbridos.

La figura muestra el espectro obtenido para uno de los xerogeles de carbón estudiados con POM. En él se pueden observar, además de la señal del cobre de la rejilla utilizada, señales correspondientes a la las líneas K y L del Molibdeno, una señal de carbono relacionada con la matriz de carbón donde se adsorbe el molibdeno y una pequeña señal de oxígeno del POM. El tamaño de la señal del Mo tiene relación con la concentración en el xerogel de carbón siendo la señal para otras muestras con menor concentración más débil.

A continuación se presenta el análisis electroquímico comparativo de todos electrodos híbridos obtenidos respecto al electrodo original de carbón. La figura 4.55 recoge los datos de capacidad de los diferentes electrodos estudiados en función de la densidad de corriente.

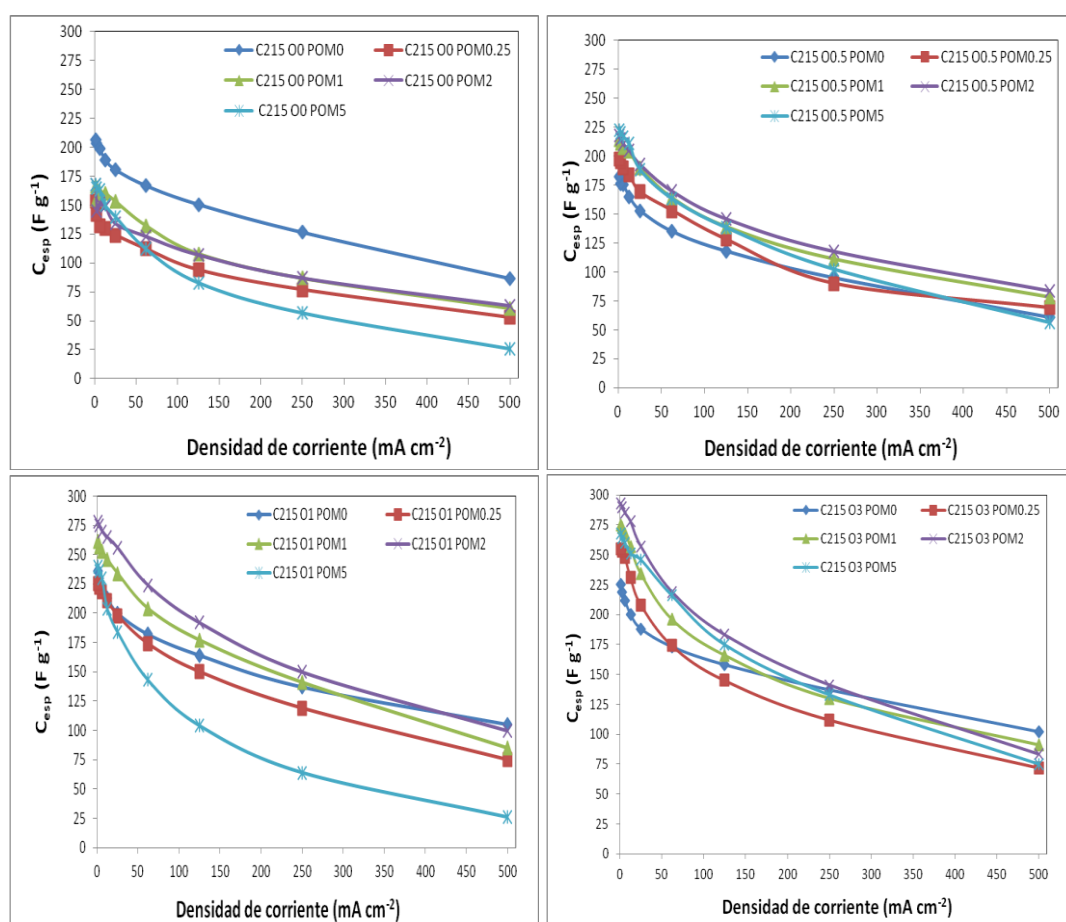


Figura 4.55 Capacidad específica de la celda en función de la densidad de corriente para los diferentes electrodos híbridos.

La representación revela que todos los electrodos híbridos, excepto cuando se usa de soporte el xerogel de carbón no activado (C215), tienen un mejor comportamiento, a densidades de corriente bajas principalmente, debido al efecto del POM. Lo que se observa es que a medida que la corriente va aumentando la curva del carbón activado sin POM corta a las otras curvas ya que su capacidad es mayor a

mayores corrientes. Esto se debe a que a bajas corrientes, la contribución faradaica del fosfomolibdato es de gran importancia mientras que a altas corrientes la capacidad de doble capa va adquiriendo una mayor importancia. Además, cuanto mayor es la cantidad de POM presente en el electrodo, mayor es la caída de la capacidad a altas corrientes. La razón es que cuanto mayor carga de POM hay en el soporte mayor es el taponamiento de los poros (mayor pérdida de superficie porosa) y por lo tanto la pérdida de capacidad de doble capa, como se muestra más adelante en la tabla 4.8.

Tomando como referencia una de las corrientes (6 mAcm^2), el análisis electroquímico por medidas galvanostáticas de carga-descarga muestra que en todos los casos, excepto para el xerogel de carbón no activado, ha habido claras mejorías en las prestaciones al introducir POM en los soportes.

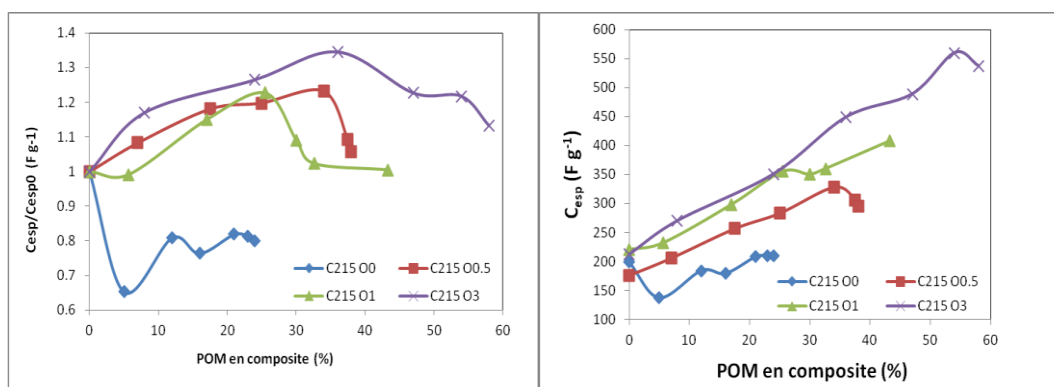


Figura 4.56 Capacidad específica por gramo de material híbrido (izquierda) y por gramo de xerogel de carbón (derecha) a una densidad de corriente de 6 mAcm^2 .

A medida que aumenta la cantidad de POM el electrodo tienen una mayor capacidad específica hasta alcanzar un máximo cuando el POM supone entre un 20 y un 40% del electrodo (fig. 4.56 izquierda). A pesar de que se está introduciendo en el soporte un óxido metálico con una densidad considerablemente mayor que el propio soporte, existe un aumento de capacidad por unidad de masa cuanto mayor POM se introduce en el soporte.

El hecho de que exista un máximo en la capacidad específica se debe al efecto de la mayor densidad del POM con respecto al soporte y a que se está produciendo el taponamiento de los poros, suponiendo la pérdida de capacidad debida a la doble capa eléctrica. Cuando los porcentajes de POM en el material híbrido son mayores, aumenta considerablemente la masa del electrodo y a la vez el aumento de la capacidad debida a la entrada de POM no es capaz de compensar la pérdida por doble capa, lo que se traduce en una disminución de la capacidad específica. Para confirmar que la reducción de la capacidad está asociada a la pérdida de porosidad se midieron isothermas de adsorción de nitrógeno y se evaluó como cambiaban los parámetros texturales con el porcentaje de POM para uno de los carbones activados con diferentes porcentajes de POM (tabla 4.8).

Muestra	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	S_{mic} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_{mic} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	S_{mes} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_{mes} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	% POM en peso
C215 O0.5 POM 0	921	591	0.28	330	0.41	0
C215 O0.5 POM 0.25	857	521	0.25	336	0.41	6.9
C215 O0.5 POM 1	747	427	0.20	320	0.38	18.2
C215 O0.5 POM 2	591	328	0.15	267	0.30	24.6
C215 O0.5 POM 5	441	233	0.11	208	0.24	33.0
C215 O0.5 POM 10	409	198	0.09	211	0.27	37.5
C215 O0.5 POM 20	381	194	0.09	186	0.22	38.3

Tabla 4.8 Parámetros texturales de los electrodos formados por el xerogel de carbón C215 O0.5 cargado con diferentes porcentajes de POM.

A bajas concentraciones, el POM tiene una mayor tendencia a ubicarse en los microporos probablemente porque al ser de un tamaño próximo al polianión, existe una mayor interacción y la afinidad por ubicarse en los microporos es mayor. En la tabla se ve como en las muestras con menor porcentaje de POM (C215 POM 0.25 y C215 POM 1), la superficie mesoporosa permanece intacta lo que indica que el POM no llena, o al menos no bloquea, los mesoporos del carbón activado. A medida que la carga de POM es mayor y supera el 20% se va perdiendo tanto superficie mesoporosa como superficie microporosa reduciéndose éstas a la mitad y la tercera parte, respectivamente.

Analizando los resultados se puede inferir que existe una carga de POM de compromiso que se incorpora al carbón y permite optimizar la capacidad total del electrodo híbrido. Si consideramos la masa del electrodo (fig. 4.56 izquierda) hay un aumento en torno al 20-25% de la capacidad que es ligeramente menor que la que la obtenida obtiene para la adsorción de POM en otros soportes de carbón (Suárez et al., 2014). Sin embargo, considerando solamente la masa que el soporte supone sobre el material híbrido (fig. 4.56 izquierda) este aumento es casi del 90%. La utilidad de la figura 4.56 (derecha) reside en que la masa de carbón define el volumen del electrodo, lo que significa que la representación muestra en realidad que la capacidad por unidad de volumen de electrodo siempre aumenta.

Las medidas en dos electrodos no son capaces de cuantificar la pseudocapacidad asociada a la presencia de un óxido metálico en la matriz de carbón. Sin embargo, cualitativamente se ha observado que los electrodos híbridos en las medidas electroquímicas muestran curvas (carga-descarga y voltametrías cíclicas) que no corresponden con las de un supercondensador ideal (doble capa).

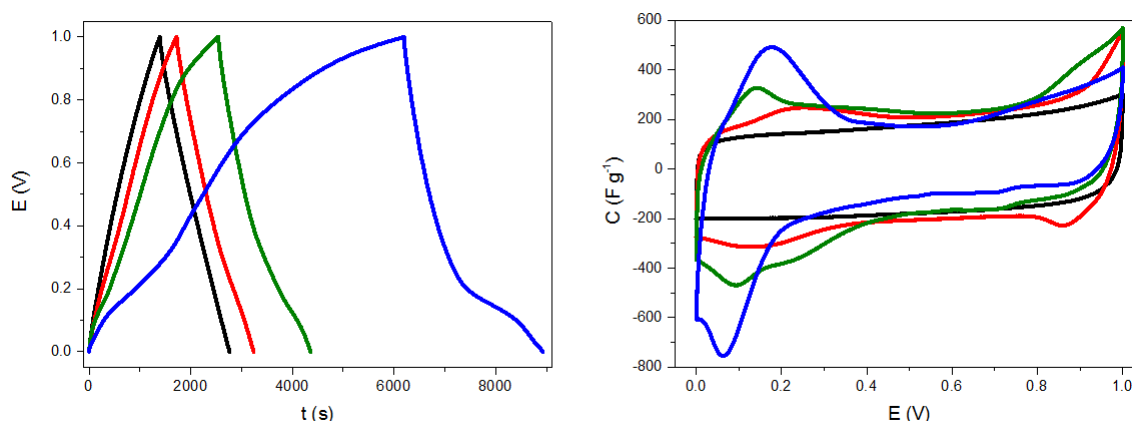
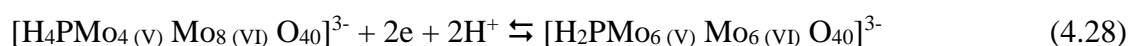
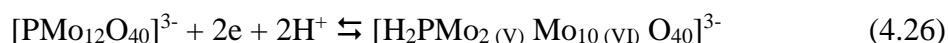


Figura 4.57 Cronopotenciometría galvanostática lineal (izquierda) y voltametría cíclica (derecha) medidas a 2.5 mA cm^{-2} y 1 mV s^{-1} , respectivamente, de las muestras: C215 O3 (negro) C215 O3 POM 0.25 (rojo), C215 O3 POM 1 (verde), C215 O3 POM 5 (azul).

En la cronopotenciometría galvanostática (fig. 4.57 izquierda) la pseudocapacidad se manifiesta en forma de curvatura de las líneas que forman los triángulos de carga-descarga. Por otro lado, en la voltamperometría cíclica (fig. 4.57 derecha) el trazo rectangular típico de almacenamiento de carga debido a la formación de doble capa del soporte sin POM (C215) se ve distorsionada por la aparición de picos de reducción oxidación asociados a procesos faradaicos del POM. Estas distorsiones con respecto al comportamiento ideal se observan principalmente en un rango de potenciales entre 0 y 0.2 V. Por lo tanto, la figura 4.57 revela que existen reacciones faradaicas del POM, que se producen en mayor extensión cuanto mayor es el porcentaje de POM en el electrodo ya que las deformaciones de las curvas típicas de un supercondensadores en estas técnicas son mayores.

Electroquímicamente, el anión fosfomolibdato $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ puede experimentar tres procesos redox reversibles en los que están involucrados dos electrones (Sadakane et al., 1998; Guo et al., 2005). En estos procesos a la vez que se da la reducción del metal se produce simultáneamente una protonación del polianión, por ello el empleo de electrolitos ácidos favorece una química redox rápida y reversible.



Las medidas realizadas en una celda de tres electrodos permitieron estudiar las diferencias entre una voltametría cíclica obtenida para un xerogel de carbón activado sin POM (negro) con el mismo carbón cargado con POM.

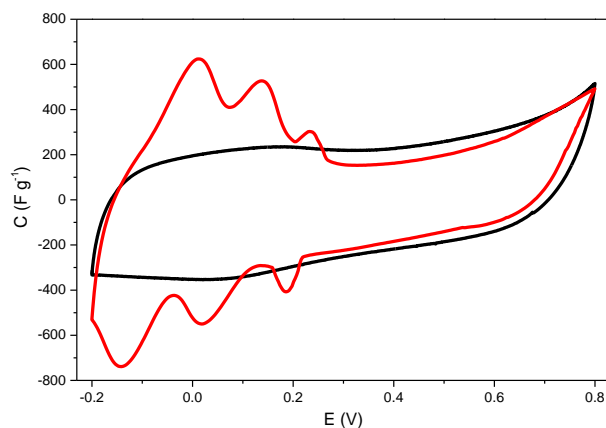


Figura 4.58 Voltamperograma cíclico de las muestras C215 O3 (negro) y C215 O3 POM5 (rojo) a un velocidades de barrido de 1 mV s^{-1} en un rango de potencial de -0.2 a 0.8 respecto al electrodo de Ag/AgCl.

Mientras que para el xerogel de carbón activado la curva tiene una forma casi rectangular, típica de procesos puramente capacitivos de doble capa, la curva del carbón con POM, además del comportamiento capacitivo de doble capa, muestra la presencia de procesos faradaicos. En la figura se pueden distinguir tres procesos reversibles, tanto en la oxidación como en la reducción, como consecuencia de las reacciones descritas anteriormente. Los potenciales a los que se producen estos procesos son: +0.02V, +0.15V y +0.25V en el caso de la oxidación y -0.15V, 0.03V y 0.2V en el caso de la reducción. La integración de ambas áreas muestra un aumento de la capacidad específica de un 20% en el material híbrido con respecto al material original. Considerando que el carbón contiene un 45% de POM y su capacidad sin POM es de 225 Fg^{-1} se puede calcular que la contribución del POM es de 320 Fg^{-1} ligeramente menor a los 366 Fg^{-1} que corresponde al valor teórico del POM (Suarez et al., 2014).

4.3.3. Caracterización electroquímica de xerogeles de carbón con electrolitos orgánicos

Posteriormente se midieron los xerogeles de carbón utilizando como electrolito una sal orgánica en un disolvente orgánico, ya que este tipo de electrolitos poseen una elevada estabilidad química, que permite trabajar a mayores ventanas de potencial (Liang et al., 2013). El estudio permitió además evaluar la capacidad de los diferentes xerogeles de carbón para resolver los problemas de transporte que aparecen al emplear un electrolito más voluminoso, ya que cuando el tamaño del electrolito aumenta, la microestructura de los electrodos se vuelve más importante (Zeller et al., 2012). El reto para este tipo de electrolitos es encontrar una estructura porosa óptima que permita aumentar la potencia de trabajo manteniendo la densidad de energía, debido a que el transporte depende del tipo de textura porosa que posee el material (Wang et al., 2008; Zhang et al., 2013b). Los xerogeles de carbón que se utilizaron para los ensayos electroquímicos fueron los mismos que para electrolitos acuosos: xerogeles de carbón

sin activar, xerogeles de carbón activados (obtenidos por activación de xerogeles de resina y de carbón) y xerogeles de carbón obtenidos con moldes poliméricos. La caracterización electroquímica se llevó a cabo utilizando como electrolito tetrafluoroborato de tetraetilamonio en acetonitrilo (TEABF₄-ACN) 1M. La elección del sistema TEABF₄-ACN se debe a que este electrolito es capaz de soportar una ventana de potencial de hasta 2.5V sin degradarse (Liang et al., 2013) y además es uno de los que presenta mayor conductividad entre los electrolitos orgánicos (Makoto et al., 1994). Las técnicas utilizadas para determinar la capacidad electroquímica fueron las mismas en el caso de los electrolitos acuosos: cronopotenciometría galvanostática lineal (CPGL) y voltametría cíclica (CV). En cuanto al potencial de trabajo utilizado para TEABF₄-ACN, se barrió desde 0 hasta 2.5V que corresponde con la ventana de estabilidad del electrolito (Chmiola et al., 2006; Liang et al., 2013).

Xerogeles de carbón no activados

Las diferencias texturales de los xerogeles de carbón estudiados, permitieron estudiar cómo afecta el uso de un electrolito más voluminoso en función de la porosidad.

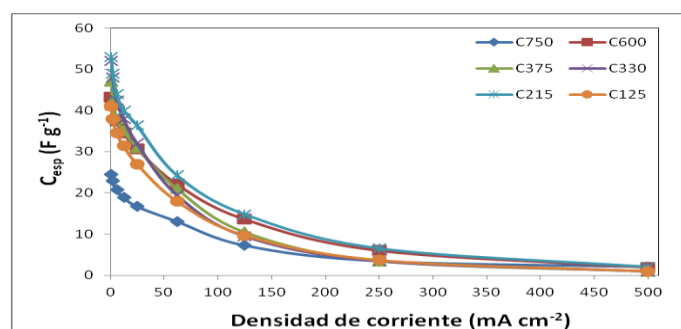


Figura 4.59 Capacidad específica de los xerogeles de carbón no activados en función de la densidad de corriente utilizando como electrolito TEABF₄-ACN.

Analizando los resultados de la figura 4.59 se puede apreciar que cuando existe mayor proporción de microporos la capacidad es notablemente menor, lo que significa que la contribución de los microporos es baja y solo una pequeña parte es accesible a los iones de TEABF₄ (Zeller et al., 2012). Este resultado es razonable teniendo en cuenta que el tamaño del electrolito es de 0.68nm (Chmiola et al., 2006) y por otro lado el tamaño del poro medio de los xerogeles de carbón no activados se encuentra entre 0.6 y 1nm. La capacidad específica (obtenida a bajas densidades de corriente) en función de la superficie total tiene un valor entre 5 y 9 $\mu\text{F cm}^2$, que es ligeramente menor que los valores que habitualmente se manejan en la literatura para carbones activados (Centeno et al., 2011).

La caída de la capacidad en función de la densidad de corriente es más acentuada que en electrolitos acuosos, cayendo prácticamente a 0 a altas corrientes,

teniendo además una mayor relación con la mesoporosidad. La siguiente figura muestra la capacidad específica normalizada frente a la densidad de corriente.

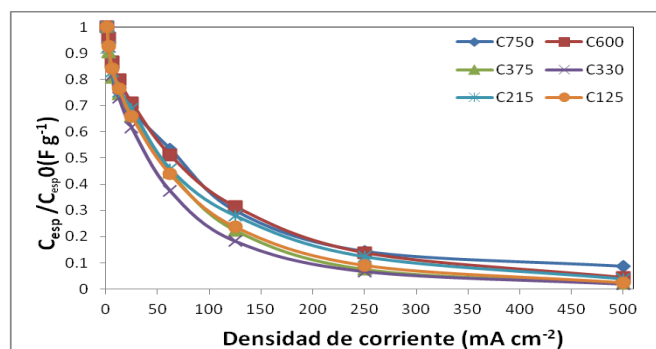


Figura 4.60 Capacidad específica normalizada de xerogeles de carbón no activados en función de la densidad de corriente utilizando como electrolito TEABF₄-ACN.

La figura 4.60 evidencia que para materiales con mesoporos más pequeños (C125, C330) la caída es más acusada, mientras que cuando los mesoporos son mayores (C750 y C600) la caída es más sostenida. Este efecto se refleja más fácilmente analizando las voltametrías cíclicas.

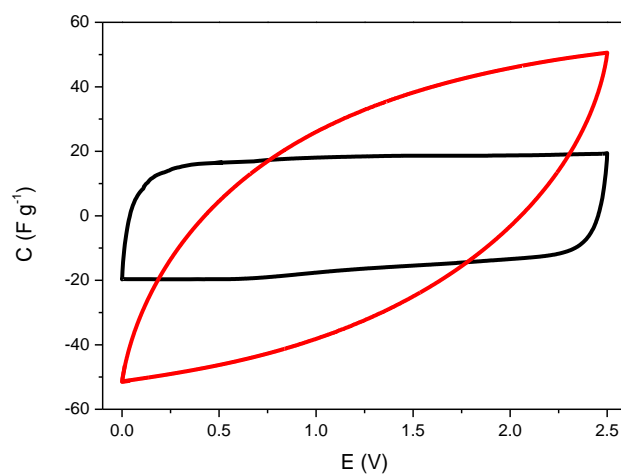


Figura 4.61 Voltametría cíclica para las muestras C215 (rojo) y C750 (negro) a una velocidad de barrido de 100 mV s^{-1} .

La figura 4.61 revela la forma prácticamente rectangular de la curva en el electrodo C750 frente a la pérdida total de rectangularidad de la curva del xerogel de carbón C215. La razón de ello es que a altas corrientes es de vital importancia tener canales rápidos de transporte que favorezcan la difusión del electrolito a través de toda la red porosa (Zhang et al., 2013b). Como la muestra C750 tiene poros de un tamaño notablemente mayor (50nm) que los de la muestra C215 (8nm), existe una menor tortuosidad que contribuye a un mejor transporte del electrolito.

Xerogeles de carbón obtenidos por activación

El efecto de la activación sobre la electroquímica, utilizando como electrolito TEABF₄-ACN, se estudió analizando la respuesta de los diferentes xerogeles de carbón activados realizando medidas galvanostáticas de carga-descarga a diferentes densidades de corriente.

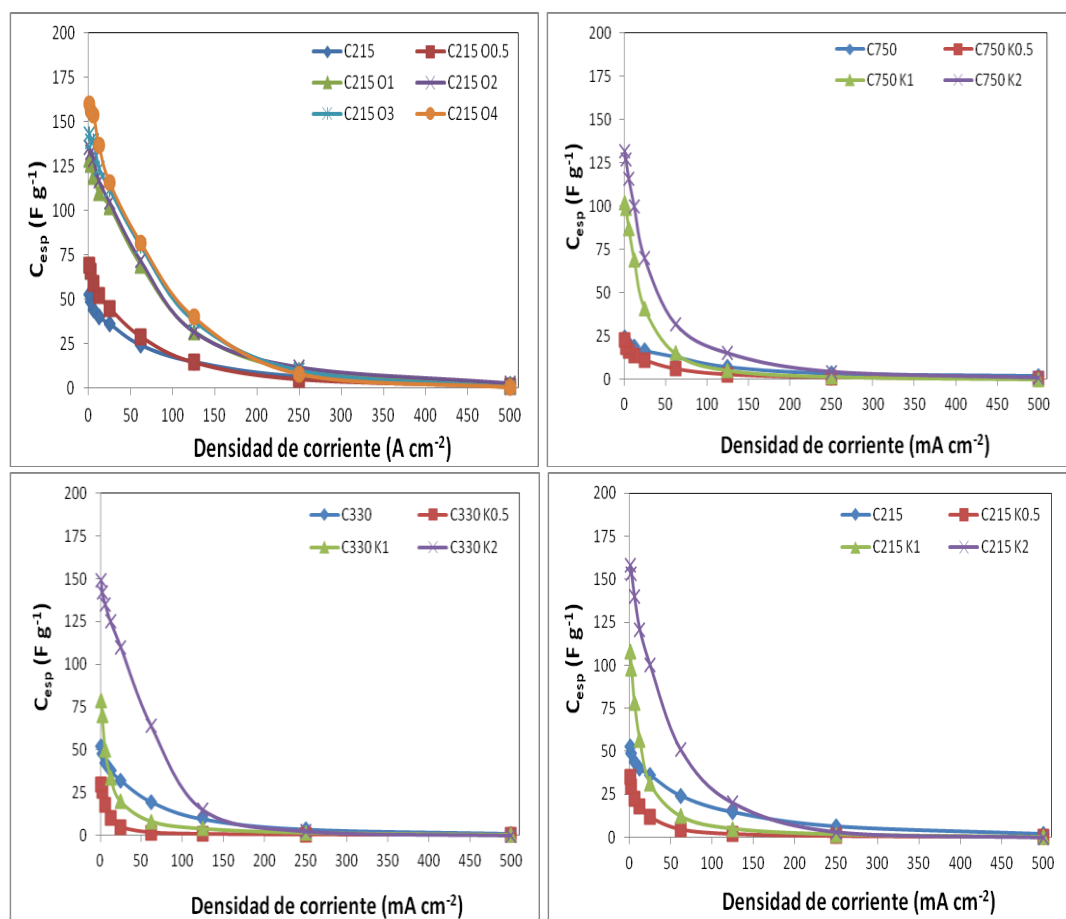


Figura 4.62 Relación de la capacidad específica por masa de electrodo con respecto a la densidad de corriente para diferentes xerogeles de carbón activados.

En comparación con los xerogeles de carbón no activados, los valores de capacidad específica por unidad de superficie de 7-9 $\mu F\ cm^{-2}$ de los xerogeles de carbón activados están más de acuerdo con los obtenidos en otros trabajos. En general para materiales de carbón, utilizando TEABF₄, se suelen obtener valores típicos de 7 a 10 $\mu F\ cm^{-2}$ (Jiang et al., 2012; Centeno et al., 2011) llegando como máximo a 9-11 $\mu F\ cm^{-2}$ cuando se emplean materiales de carbón cuyos poros son ligeramente mayores al tamaño del electrolito solvatado (Chimiola et al. 2006). En general la tendencia en este tipo de electrolito es aumentar la capacidad específica con la superficie, al contrario que sucede con electrolitos acuosos (Wei et al., 2011a).

Comparados con los electrolitos ácidos, la figura 4.62 revela que la capacidad en todos los casos estudiados con TEABF₄ es considerablemente menor. Es razonable que

exista una disminución de la capacidad, en parte porque el electrolito orgánico ocupa más volumen que en el caso de los electrolitos acuosos. Los resultados indican que en los xerogeles de carbón activados la capacidad por unidad de superficie es mayor que para los no activados, correspondiéndose los datos de capacidad específica con los obtenidos en la literatura (Centeno et al., 2011)

Al igual que sucede para xerogeles de carbón no activados, en este caso también existe una caída de la capacidad con respecto a la corriente en función del tipo de porosidad del xerogel de carbón activado. Comparando las voltamperometrías cíclicas de las muestras activadas procedentes de la activación de xerogeles de carbón (C750 O2) con las que se han obtenido por activación de los xerogeles de resina (C750 K2) se observa lo siguiente:

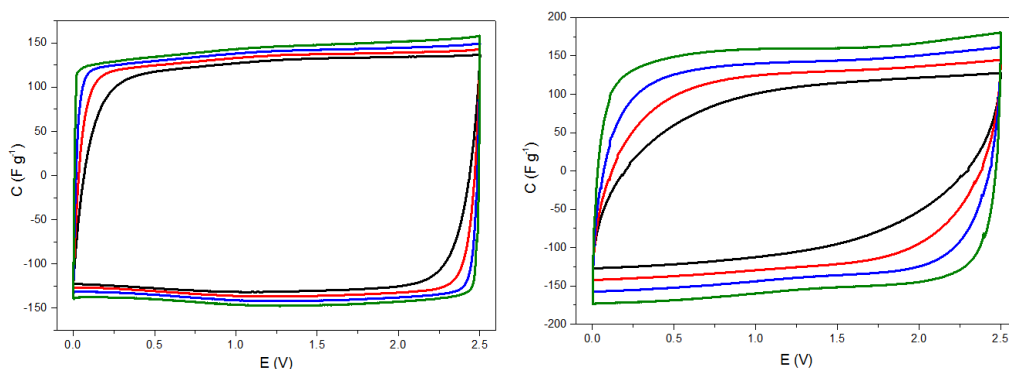


Figura 4.63 Voltamperometrías cíclicas de la muestra C215 O2 (izquierda) y de la muestra C215 K2 (derecha) a velocidades de barrido de 20 (negro), 10 (rojo), 5 (azul) y 2 (verde) mV s^{-1} .

Mientras que en la muestra C215 O2 hay una buena difusión, ya que la capacidad no cae en gran medida a 2mV y a 20mV, en la muestra C215 K2 a 20mV hay una clara pérdida de rectangularidad de la voltametría cíclica. Analizando la isoterma de adsorción para estos materiales (fig. 3.26), esta caída de la capacidad está relacionada con el acceso del electrolito a los mesoporos. Este acceso está impedido por poros más pequeños (3-5nm), mientras que para los carbones O2 la desorción de poros grandes apenas está dificultada siendo el ciclo de histéresis de menor anchura. Este tipo de porosidad cerrada implica que cuando no hay tiempo suficiente entre la carga y la descarga (a altas corrientes), no toda la superficie del electrodo es electroquímicamente activa, siendo tan solo una parte inaccesible por la existencia de mesoporos pequeños que actúan como cuellos de botella. Un aumento de la densidad de corriente en las muestras K supone una reducción a la tercera parte de la capacidad, mientras que para la muestras O apenas se reduce un 18%. Estos datos revelan la idea de que la arquitectura porosa de los electrodos cobra mayor importancia cuando se necesita un rápido transporte del electrolito (Wang et al., 2008).

De forma resumida, para este tipo de electrolitos se observan dos efectos contrapuestos. Por un lado, es necesario tener en la estructura poros accesibles al electrolito lo más pequeños posible para obtener la mayor área posible por unidad de

volumen. Sin embargo, se requieren poros mucho mayores que el tamaño del electrolito para que el transporte sea eficiente a altas corrientes. La solución reside en alcanzar una situación de compromiso entre ambos tipos de poros de forma que se maximice la capacidad y el transporte sea adecuado de forma que trabajando a altas corrientes se minimice la pérdida de la capacidad.

Xerogeles de carbón con moldes poliméricos

Para analizar cómo afecta a la capacidad electroquímica la creación de macroporos en la estructura porosa de los xerogeles para electrolitos más voluminosos, se estudió la electroquímica de los xerogeles de carbón con moldes

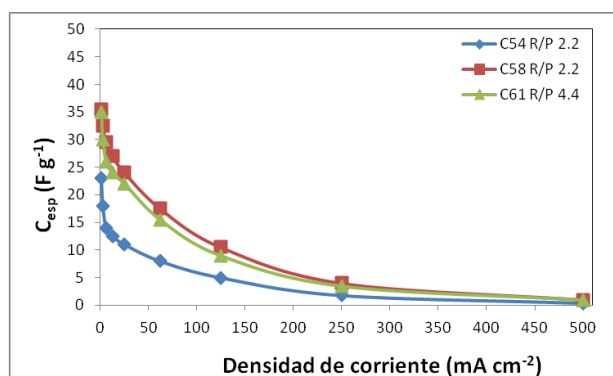


Figura 4.64 Capacidad específica en función de la corriente de tres xerogeles de carbón obtenidos con moldes poliméricos utilizando como electrolito TEABF₄-ACN.

La figura 4.64 muestra que la capacidad específica obtenida por unidad de superficie de 4-6 $\mu\text{F cm}^2$, es notablemente más baja que la que se obtiene habitualmente para materiales de carbón (Centeno et al., 2011). La única diferencia en comparación al comportamiento de estos materiales utilizando electrolitos ácidos (fig.4.50), es que se empieza a manifestar un efecto relacionado con el tamaño de los poros de estos materiales. Si comparamos la capacidad de los materiales con los parámetros texturales de la tabla 3.10 observamos que la capacidad es proporcional a la superficie mesoporosa. De este modo los xerogeles C58 R/P 2.2 y C61 R/P 4.4, que tienen una S_{BET} similar a C54 R/P 2.2, tienen una capacidad específica que casi duplica a la obtenida para C54 R/P 2.2 porque poseen una superficie mesoporosa que es del doble de esta última.

Adicionalmente se observan dos caídas de la capacidad frente a la densidad de corriente (principalmente en la muestra C54 R/P 2.2), siendo la primera caída bastante abrupta mientras que la segunda es más suave. Los macroporos consiguen que la caída sea más sostenida a altas densidades de corriente donde los mesoporos apenas participan en la capacidad. Cabe recordar que estos materiales tienen una porosidad bimodal formada por mesoporos en torno a de 10 nm y macroporos entre 60 y 90 nm figura 3.32.

4.3.4. Caracterización electroquímica de xerogeles de carbón con líquidos iónicos

La utilización de líquidos iónico, que poseen una baja presión de vapor y una alta conductividad iónica, proporciona potencias y densidades de energía incluso más altas que utilizando electrolitos orgánicos (Armand et al., 2009), al permitir trabajar en una ventana de potencial aún mayor. Concretamente, con el líquido iónico empleado se puede barrer en una ventana de voltaje de -2.5 a 2.5V, realizándose la manipulación de la celda en una caja seca para evitar la degradación del electrolito por la presencia de oxígeno o humedad ambiental. El líquido iónico utilizado fue el N-metil-N-butil-pirrolidina- Bis((trifluorometil)sulfonyl)imida (PYR14-TFSI) por su alto potencial de oxidación, escasa inflamabilidad, baja presión de vapor, estabilidad térmica y baja toxicidad (Balducci et al., 2007).

Los resultados obtenidos con líquidos iónicos son análogos a los obtenidos con electrolitos orgánicos, acentuándose en este caso aún más la inactividad electroquímica de los poros más pequeños para formar la doble capa y el efecto de la porosidad en el transporte de masa debido a que la viscosidad del electrolito dificulta el acceso.

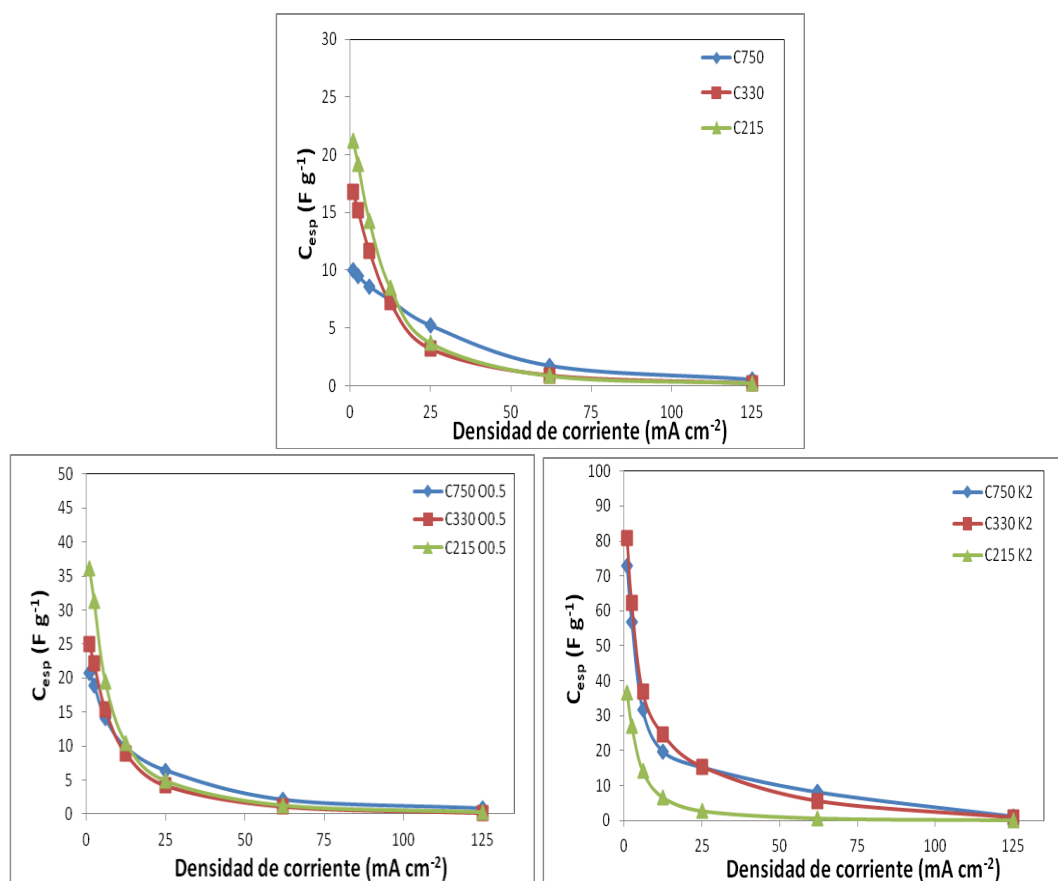


Figura 4.65 Capacidad específica de la celda para xerogeles de carbón no activados (arriba) y xerogeles de carbón activados (abajo) utilizando PYR14-TFSI como electrolito.

De las figura 4.65 a bajas corrientes se puede concluir que para xerogeles de carbón no activados la capacidad es proporcional al área mesoporosa. La capacidad por unidad de superficie mesoporosa se sitúa entre 6 y 8 μFcm^{-2} al igual que los valores típicos de la literatura (Wei et al., 2011b), confirmando que la contribución de los microporos a la capacidad es prácticamente es nula. Los valores de capacidad por unidad de superficie BET de 3.5-5.5 μFcm^{-2} son ligeramente mayores a los 4 μFcm^{-2} (Balduci et al., 2007) que se han obtenido para otro tipo de carbones activados, y ligeramente inferiores a los 5-6 μFcm^{-2} (Xu et al., 2010) obtenidos para fibras de carbono activadas. Sin embargo, realizando la comparación con carbones activados a partir de productos naturales (Wei et al., 2011b,) el valor obtenido es considerablemente inferior (entre 6 y 8.0 μFcm^{-2}).

Para los xerogeles de carbón activados obtenidos por activación de carbón, se observa que la capacidad aumenta con la superficie mesoporosa y además existen de nuevo efectos de transporte asociados a la textura del material. Cuando la conectividad en el xerogel de carbón es menor debido al tipo de textura, estos problemas de transporte son más acentuados. En los carbones obtenidos por activación de resinas el transporte es más determinante que la superficie total de mesoporo incluso a bajas corrientes ya que la muestra C215 K2 tiene una superficie mesoporosa cuatro veces mayor que la C750 K2 y su capacidad es notablemente baja. El efecto de transporte es más relevante a altas corrientes siendo la caída de la capacidad con la corriente mayor cuando los mesoporos de las muestras son de menor tamaño. Este efecto, que ya se observaba empleando como electrolito una sal orgánica, es aún más marcado utilizando como electrolito PYR14-TFSI que es aún más voluminosos. Cuando los canales de transporte son grandes (C750) la pérdida de capacidad, al aumentar la corriente, no es tan alta en comparación con las muestras que poseen mesoporos de menor tamaño (C250) donde las caídas de la capacidad son más acusadas.

Otra forma de estudiar este efecto del transporte en función del tamaño de poro se puede evaluar también analizando las voltametrías cíclicas. La siguiente figura ilustra la caída de la capacidad analizando la pérdida de rectangularidad de las voltametrías cíclicas a medidas que el tamaño de mesoporo se va reduciendo:

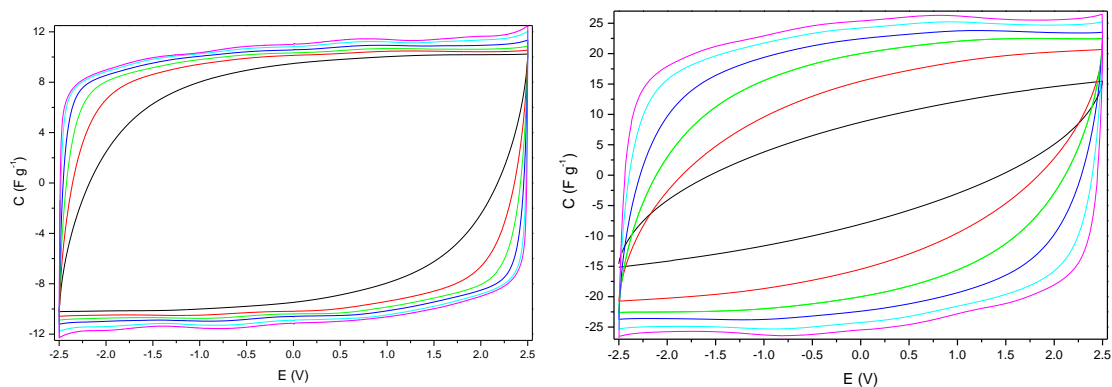


Figura 4.66 Voltametrías cíclicas de las muestras: C750 (izquierda), y C215 (derecha) a velocidades de barrido de 50 (negro), 20 (rojo), 10 (verde), 5 (azul oscuro), 2 (azul claro) y 1 (morado) mVs^{-1} .

Cuando se aplican cambios de potencial más rápidos el tiempo de carga es menor por lo que, si no existe un buen transporte, se tardará más tiempo en alcanzar la corriente máxima. Además se observa que cuanto menor es el tamaño de poro, la intensidad de corriente máxima (capacidad a 2.5V) que se alcanza es menor. A pesar de las diferencias estructurales que el PYR14-TFSI tiene respecto al electrolito orgánico utilizado anteriormente, existen claras analogías en el comportamiento de los electrodos que no se observan con electrolitos acuosos. Esto es debido fundamentalmente a que el líquido iónico empelado tiene un tamaño mayor y una mayor viscosidad, reduciéndose la capacidad tanto a bajas corrientes, por inactividad de los microporos, como a altas corrientes, debido al transporte a través de la red porosa.

4.3.5. Energía y potencia de los supercondensadores

Para concluir, se han comparado los valores de energía específica y máxima potencia para todos los xerogeles de carbón, en los diferentes electrolitos, presentados en este trabajo. Los cálculos de energía y potencia se realizaron a partir de las ecuaciones A.38 y A37 del apéndice (A5.1) utilizando la capacidad específica del electrodo y la masa total del electrodo.

La tabla 4.9 resume los valores obtenidos de energía específica y potencia máxima expresados por gramo de material activo. En el caso de los xerogeles de carbón con POM se utilizó la masa total de electrodo (matriz de carbón + POM).

Xerogel de carbón	Electrolito	Ventana de potencial (V)	Energía específica (WhKg ⁻¹)	Máxima potencia (kWKg ⁻¹)
No activado	H ₂ SO ₄ - H ₂ O	1.0	18-28	42-44
Activado	H ₂ SO ₄ - H ₂ O	1.0	24-37	45-80
Con moldes	H ₂ SO ₄ - H ₂ O	1.0	17-21	44-48
No activado-POM	H ₂ SO ₄ - H ₂ O	1.0	17-25	28-34
Activado-POM	H ₂ SO ₄ - H ₂ O	1.0	25-40	24-55
No activado	TEABF ₄ -ACN	2.5	22-48	9-10
Activado	TEABF ₄ -ACN	2.5	35-140	10-16
Con moldes	TEABF ₄ -ACN	2.5	21-30	10-11
No activado	PYR14-TFSI	5.0	35-87	14-15
Activado	PYR14-TFSI	5.0	85-215	18-25

Tabla 4.9 Capacidad de almacenamiento de energía para los diferentes xerogeles de carbón en diferentes electrolitos a una densidad de corriente de 1 mA cm².

Trasladando estos valores de energía y potencia al diagrama de Ragone (fig. 4.24) se obtiene la figura 4.67 donde se puede visualizar rápidamente donde están ubicados los materiales de carbón obtenidos en este trabajo con respecto a otros sistemas de almacenamiento.

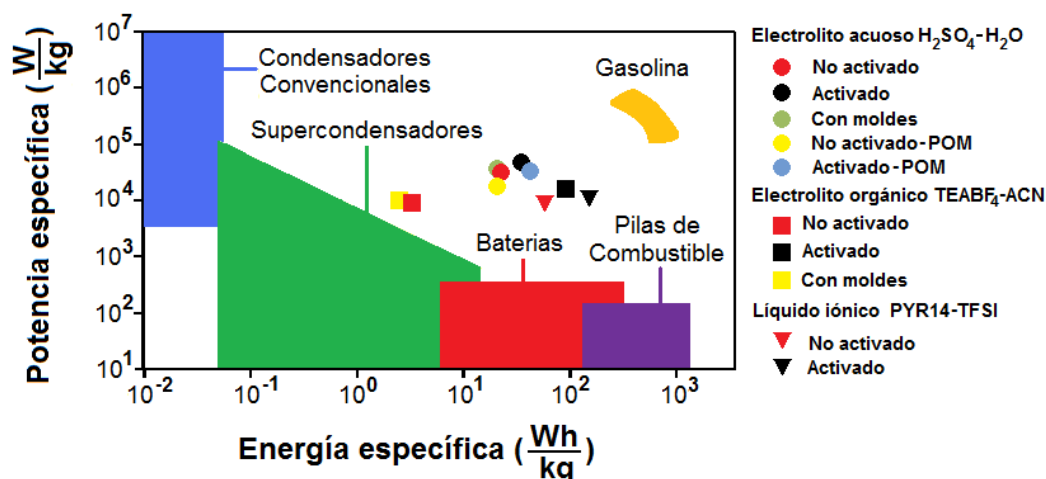


Figura 4.67 Representación de Ragone de los sistemas medidos en comparación con los sistemas electroquímicos de almacenamiento de energía más comunes.

En líneas generales nuestros materiales tienen una energía específica alta, independientemente del electrolito empleado, en comparación con los valores habituales de los supercondensadores. Esto se puede deber a que tan solo se considera la masa de los electrodos en el dispositivo de medida. La potencia máxima que pueden desarrollar los materiales no es muy alta por haber trabajado con electrodos de una masa notablemente mayor a lo que se suele emplear habitualmente en los dispositivos de la literatura. Esto conlleva que no solo la potencia sea menor porque la masa del electrodo es mayor, sino también porque la ESR aumenta al tratarse de electrodos con un mayor grosor. La potencia de los dispositivos se podría cuadruplicar construyendo electrodos más finos con masas que rondan los 10 mg.

La incorporación de los aniones de POM (círculos azules) ha contribuido de forma importante a aumentar la densidad de energía en los xerogeles de carbón activados, mientras que en los no activados la prestaciones han empeorado. La potencia máxima desciende ligeramente con respecto a los soportes sin POM debido a un aumento del peso del electrodo por introducción del POM.

El uso de otros electrolito en general ha aumentado la densidad de energía, produciéndose este aumento en mayor medida cuanto mayor era la ventana de potencial de trabajo. De este modo para líquidos iónicos ($-2.5\text{-}2.5\text{V}$) la densidad de energía fue mayor que para electrolitos orgánicos ($0\text{-}2.5\text{V}$). Tan solo en xerogeles de carbón no activados no se ha dado este aumento, o no ha sido tan relevante, debido a que una parte importante de los poros no contribuyen a la doble capa y la ganancia de energía por un aumento de la ventana de voltaje compensa la caída de la capacidad específica. A pesar de este aumento generalizado de la densidad de energía específica, la potencia máxima se mantuvo constante, justamente al contrario de lo que se podría esperar. La razón de ello es que el posible aumento al ampliar de la ventana de voltaje de trabajo ha sido contrarrestado por un notable aumento de la ESR asociado a la mayor resistencia del electrolito.

4.4. Cátodos para baterías litio-aire

La necesidad de almacenar energía eléctrica se está convirtiendo en una cuestión de gran relevancia a medida que vamos desplazando el uso de combustibles fósiles a favor de fuentes de energía renovables para satisfacer nuestra demanda energética (Kwabi et al., 2014). El uso extendido de energías renovables, tales como la energía solar o eólica, permitiría aliviar nuestra actual dependencia en los combustibles fósiles, a la vez que reduciría las emisiones de CO₂ a la atmósfera (Lu et al., 2014). Para ello se necesitan dispositivos que sean capaces de almacenar la energía eléctrica generada, para su posterior transporte al punto donde se necesita el suministro eléctrico. Las constantes mejoras en la capacidad de almacenamiento de energía en estos dispositivos son vitales para satisfacer la demanda del mercado para las diferentes aplicaciones. Por ejemplo, en el caso del vehículo eléctrico, un aumento de la densidad de energía se traduce en una mayor autonomía.

Uno de los candidatos más viables económicamente para acometer esta tarea son las baterías recargables de litio. Hasta ahora, entre las baterías comerciales, la tecnología de baterías recargables que más éxito ha tenido ha sido la de ion litio que se comenzó a comercializar en el año 1991 y ha sido ampliamente utilizada en diferentes dispositivos electrónicos portátiles. El mayor inconveniente de estos dispositivos de almacenamiento es que la energía específica (energía por unidad de masa) y la densidad de energía (energía por unidad de volumen) para las baterías actuales de ión-litio son demasiado bajas ya que están limitadas por la química de intercalación que sucede dentro del electrodo (Goodenough et al., 2010). Este impedimento se traduce en una densidad de energía de 200W h kg⁻¹, que es insuficiente para su implementación en dispositivos de gran consumo como coches eléctricos (Girishkumar, et al., 2010).

Entre las baterías recargables que se han desarrollado hasta la fecha (fig 4.68), las baterías metal-aire, han atraído mucha atención en los últimos años debido a su alta densidad de energía asociada al uso de oxígeno como cátodo en lugar de materiales pesados, como utilizan otros tipos de baterías (Wang et al., 2013). Aunque se han estudiado durante años las baterías Zn-aire debido a los bajos costes, largo ciclo de vida útil y seguridad (Goldstein et al., 1999), la densidad de energía teórica de 1084W h Kg⁻¹ aún no es suficientemente alta para satisfacer los requisitos energéticos de un vehículo eléctrico y llegar a convertirse en una alternativa real a la gasolina (Lee et al., 2011b).

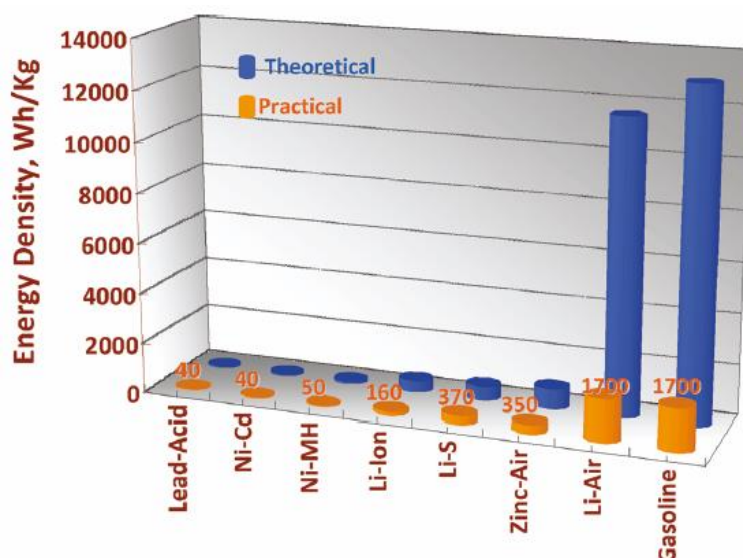


Figura 4.68 Densidad de energía gravimétrica (Wh kg^{-1}) para varios tipos de baterías recargables comparadas con la gasolina. En azul se muestran los valores termodinámicos y en naranja los valores que se alcanzan en la práctica (Girishkumar et al., 2010).

Las baterías de litio-aire (Li-O_2) parecen una de las más prometedoras entre los diversos sistemas metal-aire que se pueden llevar a la práctica como son Al-aire, Li-aire, Mg-aire, Fe-aire y Zn-aire en parte debido su bajo coste de producción.

Además, estas baterías poseen un valor de densidad de energía teórica muy alto en comparación con las baterías convencionales actuales ya que las baterías de Li-O_2 tienen entre 5 y 15 veces la densidad de energía de las baterías actuales de ión-litio (Imanishi et al., 2014). Si se consiguieran desarrollar las baterías Li-O_2 con éxito, serían capaces de proporcionar una fuente de energía para vehículos eléctricos que pudieran competir con la gasolina en términos de densidad de energía aprovechable (Girishkumar, et al., 2010).

A pesar de estos valores teóricos, los valores en la práctica son significativamente menores existiendo aún muchos retos científicos y técnicos que deben ser superados para que esta atractiva promesa se convierta en realidad. Entre estos problemas, la electrodeposición de Li_2O_2 en el cátodo durante la descarga es uno de los más importantes ya que dificulta la reversibilidad del proceso de carga-descarga. El Li_2O_2 es un compuesto aislante que necesita un soporte conductor nanoestructurado que le proporcione la conectividad necesaria para asegurar el transporte de electrones y del electrolito a los sitios de reacción y de esta forma este producto pueda ser completamente eliminado durante la carga. Cuando existen este tipo de limitaciones relacionadas con problemas de transporte en el dispositivo, la arquitectura del soporte adquiere gran importancia. Aunque existen algunos trabajos hasta la fecha que han abordado este problema (Mirzaeian et al., 2009), no hay estudios claros del verdadero impacto de la arquitectura del electrodos sobre la capacidad experimental.

Con el fin de analizar la relación entre la arquitectura del electrodo y la capacidad de descarga en cátodos de baterías de Li-O_2 , se ha estudiado la utilidad de

carbones de resorcinol-formaldehído como cátodos en una batería de Li-O₂. Este estudio se llevó a cabo a temperatura ambiente y a 60°C utilizando como electrolito un líquido iónico (PYR₁₄TFSI). Adicionalmente se propone un modelo empírico para correlacionar la capacidad con la distribución de poros. Este trabajo se ha realizado en colaboración con el grupo de electroquímica del Dr. Dino Tonti del Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona (ICMAB), realizándose la caracterización electroquímica en sus laboratorios. Además, forma parte del proyecto europeo LABOHR para el desarrollo de baterías de alta energía para la automoción.

4.1.1. Introducción

Las baterías de Li-O₂, en ocasiones Li-O₂, son un tipo de de batería metal-aire que utiliza la oxidación del litio en el ánodo y la reducción de oxígeno en el cátodo para inducir el flujo de corriente. Concebidas originalmente en los años 70 como una potencial fuente de energía para vehículos eléctricos, las baterías de Li-O₂ retomaron el interés científico en el año 2000, debido a los avances en la tecnología de materiales y una creciente demanda de fuentes de energía independientes del petróleo.

Las baterías Li-O₂ están basadas en la conversión de la energía química almacenada en el litio y el oxígeno, en energía eléctrica a través de la formación de productos de reacción que contienen iones litio y especies de oxígeno reducidas (Bruce et al, 2011, 36) (fig. 4.69).

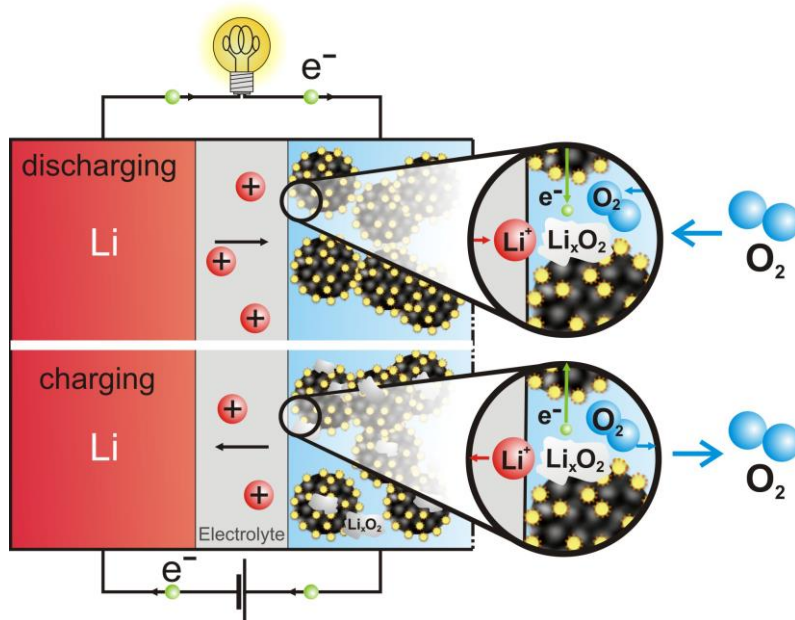


Figura 4.69 Ilustración esquemática del funcionamiento de una batería Li-O₂.
(Electrochemical Energy Lab-MIT)

Se diferencian de las clásicas batería ión-litio en que en lugar de intercalación de litio en una red huésped que contienen iones de metales de transición, el oxígeno se reduce a Li₂O₂ sólido en electrolitos no acuosos o a LiOH soluble en electrolitos

acuosos que llenan los poros del electrodo de oxígeno (Kwabi et al, 2014). De esta forma toman oxígeno directamente del aire, utilizándolo como material activo del cátodo, y alcanzan una densidad teórica de energía de $11431 \text{ W h Kg}^{-1}$, que es un valor entre 6 y 10 veces mayor que la que poseen las baterías de ión-litio tradicionales (Imanishi et al, 2014). A pesar de este valor teórico tan prometedor, el valor en la práctica es notablemente menor y su cálculo es más complicado. Sin embargo, actualmente se están realizando esfuerzos encaminados a mejorar el rendimiento de las baterías ya que existe el reto real de multiplicar la energía específica entre 2 y 3 veces el valor de las baterías de litio actuales, el cual sigue siendo un valor muy prometedor (Christensen et al., 2012).

Actualmente existen cuatro tipos de arquitecturas para baterías litio- O_2 que se clasifican según los electrolitos empleados (Wang et al., 2013). En todos los casos se utiliza litio metálico como ánodo y un cátodo poroso (normalmente carbón poroso) de aire (fig. 4.70).

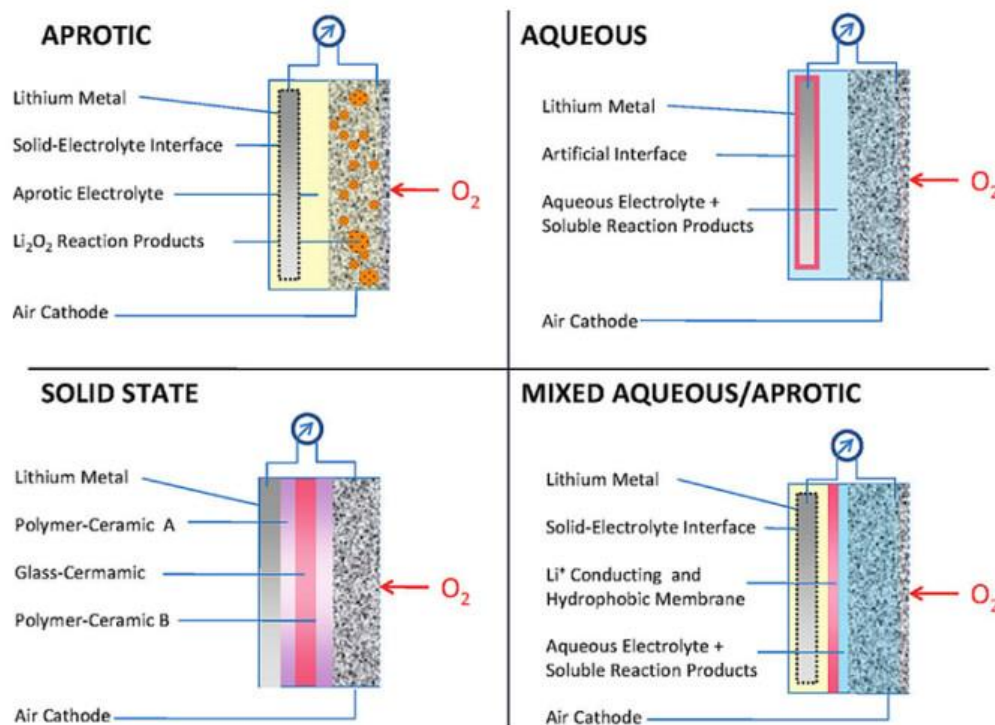


Figura 4.70 Cuatro tipos de posibles arquitecturas en la tecnología de las baterías de Li-O_2 (Girishkumar et al., 2010).

Por un lado se encuentran las baterías apróticas, también llamadas no acuosas, que son una de las baterías más estudiadas. Están formadas por un ánodo de litio, un electrolito compuesto por una sal de litio en un disolvente aprótico y un cátodo poroso de partículas de carbón de alta superficie. La ventaja de esta arquitectura reside en que el ánodo de litio, que está en contacto con el electrolito, forma una interfase electrolito-sólido estable como sucede en baterías de litio-ión convencionales (Aurbach et al., 2000). Estas baterías poseen una densidad de energía extremadamente alta y una alta

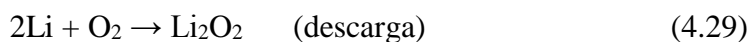
capacidad de recarga ya que aunque los productos de la descarga, como el Li_2O_2 , no son solubles y tienen que ser almacenados, éstos son fácilmente reducidos a los reactivos originales durante la carga.

Por otro lado se encuentran las baterías acuosas que son similares pero emplean electrolitos acuosos. Cuentan con la ventaja de que no se obstruye el cátodo, ya que los productos de descarga se solubilizan en el electrolito y se evita la humedad. El mayor problema reside en que la interfase ánodo-electrolito no es estable y se necesita separar el litio del agua de forma artificial por lo que la conductividad iónica es baja.

Para superar este inconveniente se empezaron a desarrollar las baterías híbridas que utilizan un electrolito acuoso inmerso en el cátodo y un electrolito aprótico inmerso en el ánodo de forma que la interfase del electrolito sólido es estable, debido al uso de electrolitos apróticos, y cuentan con la ventaja de las baterías acuosas al no obstruirse el cátodo.

Finalmente se encuentran las baterías de estado sólido que utilizan un electrolito sólido. Cuentan con una buena estabilidad evitando la formación de dendritas de litio aunque tienen la desventaja de que la conductividad iónica es muy baja y la capacidad de almacenamiento también. Estas baterías funcionan de forma similar a un sistema aprótico pero no se suelen estudiar en detalle porque existen muy pocos electrolitos de estado sólido con suficiente conductividad de iones litio. (Lu et al., 2014)

La reacción fundamental, para un sistema aprótico, de la cual se calcula la densidad de energía específica es (Imanishi et al, 2014):



Aunque según la ecuación 4.25 se puede alcanzar en teoría una densidad de energía de $11431 \text{ W h Kg}^{-1}$, se ha planteado la hipótesis de que la batería de Li-O_2 , después de las pérdidas de sobrepotenciales, solo podría suministrar una energía de hasta 1700 W h kg^{-1} (Akhtar et al., 2015), al igual que lo que suministra la gasolina a las ruedas después de las pérdidas. Esto permitiría hacer funcionar un vehículo durante 500 kilómetros con una sola carga. Por ello, durante la primera década de este siglo, una buena cantidad de la investigación se ha realizado en el sistema de la batería litio- O_2 . Sin embargo, las baterías de Li-O_2 hasta la fecha no se han materializado en un gran avance industrial, y se encuentran todavía en la fase de laboratorio desde su nacimiento. La baja tasa de descarga, el número de ciclos operativos, la oxidación del ánodo de litio, la formación de productos de descarga en el cátodo, y el control de las reacciones secundarias dentro de la batería son los factores clave para explicar el lento progreso de las baterías Li-O_2 a escala industrial (Akhtar et al., 2015).

La selección del electrolito adecuado es la clave para mejorar el rendimiento electroquímico del sistema aprótico (Lu et al., 2014). Algunos ejemplos de electrolitos apróticos utilizados para este tipo de baterías son carbonatos orgánicos (carbonato de etileno, carbonato de propileno o carbonato de dimetilo), éteres (THF, dioxolano) o ésteres (γ -butirilactona). Entre ellos, los líquidos iónicos son uno de los mejores candidatos, a pesar de su alta viscosidad y alta difusión, debido al alto potencial de oxidación, escasa inflamabilidad, baja presión de vapor, estabilidad térmica, baja

toxicidad y su capacidad para solubilizar sales de litio (Wang et al. 2013). El líquido iónico más comúnmente empleado como electrolito en baterías Li-O₂ es el 1-metil-1-butilpirrolidin bis(trifluorometil sulfonil) imida, más conocido por sus siglas como PYR14TFSI-LiTFSI (Bresser et al., 2014).

Como ya se expuso anteriormente, en el proceso de descarga electroquímica el electrodo de litio se oxida liberando un electrón a un circuito externo para producir iones litio en el electrolito, mientras que el oxígeno se reduce para formar Li₂O₂ sólido en electrolitos no acuosos. Se espera que este proceso sea totalmente reversible en la carga de tal forma que la celda sea recargable. Para ello, los sistemas de Li-O₂ deben contener un electrodo poroso de aire que permita la difusión de oxígeno en la superficie electrolito-electrodo y almacene los productos de descarga. En este sentido, los materiales de carbón juegan un papel fundamental como depósito para albergar estos productos insolubles formados en el proceso de descarga (Lu et al., 2014).

Debido a que el carbón actúa como matriz para este tipo de reacciones de transferencia electrónica que ocurre en los electrodos, es importante para baterías de Li-aire construir un soporte que sea conductor y nanoestructurado para favorecer el transporte. Además de poseer estructura porosa, debe ser capaz de asegurar la transferencia de los electrones y el electrolito a los sitios reactivos que están localizados por toda la superficie porosa del material. Una posible configuración para favorecer el transporte es el diseño de una porosidad jerarquizada donde los poros pequeños almacenarían los productos producidos en la descarga, mientras que los poros mayores facilitarían la difusión de las especies electroquímicamente activas y asegurarían la el transporte del electrolito (Guo et al., 2013).

Se han realizado grandes esfuerzos hasta la fecha empleado diferentes tipos de carbón poroso con diferentes nanoestructuras para cátodos de baterías de Li-O₂. Aunque se ha comprobado de forma general que la capacidad de este tipo de baterías depende de propiedades tales como la morfología, la superficie, la estructura porosa y la conductividad (Liu et al., 2013), no está tan claro cuál es el papel de cada una de estas propiedades del carbón con la capacidad de la celda (Dong et al., 2014). Muchos de los estudios realizados (Kuboki et al., 2005; Mirzaeian et al. 2009) coinciden en que la capacidad en la descarga aumenta con el volumen de poro, especialmente cuando el tamaño de poro se encuentra en el rango de los mesoporos.

4.4.2. Materiales y métodos

Se han probado dos materiales de carbono, basados en la síntesis de xerogeles de carbón de resorcinol-formaldehído, como cátodos en baterías Li-O₂. Por un lado se han testado los carbones porosidad jerarquizada por agregación de partículas de carbón a diferentes escalas (carbones de Pekala) obtenidos en la síntesis descrita en el apartado 3.1.1 (Barroso et al., 2014). Adicionalmente se han hecho ensayos electroquímicos sobre materiales de carbón meso-microporosos moldeados por el método de ópalos inversos (Mara et al., 2013) que se describe a continuación.

Obtención de carbones por ópalos inversos

Inicialmente se sintetizaron partículas esféricas de poli(estireno-ácido metacrílico), que sirvieran como molde, utilizando metodologías implementadas en nuestro laboratorio desde hace más de una década (Carbajo et al., 2005). En un proceso de copolimerización se mezclaron estireno (Sigma Aldrich, 99%) y ácido metacrílico (Sigma Aldrich, 99%) con agua destilada utilizando diferentes cantidades de ácido metacrílico con respecto al peso total de monómero (0.55%, 4.8% y 20%). La siguiente tabla muestra la composición de los moldes de polímero utilizados en base a las relaciones de monómero respecto al surfactante (S) y al ácido metacrílico (MAA). El diámetro de las partículas se obtuvo a partir de las imágenes obtenidas por SEM y las muestras de látex se denominaron con la letra L seguida del tamaño medido por DLS como muestra la tabla. Las partículas sintetizadas son esféricas y monodispersas (desviación estándar relativa menor del 5%), por lo que se pueden obtener cristales coloidales (ópalos por presentar iridiscencias similares a las de los ópalos de sílice naturales) con tan solo secar las suspensiones (Carbajo et al., 2005).

Muestra	S/monomero	MAA/monomero	Rendimiento (%)	d (nm)
L500	99.5	0.5	91	500
L260	95.0	5.0	98	259
L70	80.0	20.0	82	73

Tabla 4.10 Características de las esferas de polímero obtenidas.

Tras obtener los moldes, los carbones se obtuvieron por el método de ópalos inversos habitualmente descrito en la literatura (Lee et al., 2005). Los ópalos se infiltraron con una disolución de resorcinol-formaldehído con un valor de R/F de 0.5, se calentaron a 60°C para formar el gel para finalmente carbonizarlo a 900°C en atmósfera de argón. La nomenclatura utilizada para nombrar los carbones obtenidos por ópalos inversos fue las iniciales OI seguidas del tamaño de las partículas de látex de las que procedían.

La tabla 4.11 resume los principales parámetros texturales obtenidos tras el análisis de las isothermas de adsorción de nitrógeno de los diferentes carbones.

Muestra	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	S_{mic} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_{mic} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	S_{ext} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_{BJH} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{t} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
OI70	156	0.03	65	91	0.18	0.21
OI260	538	0.18	437	101	0.15	0.33
OI500	43	0.00	0	43	0.08	0.08

Tabla 4.11 Datos texturales de las muestras OI correspondientes al análisis de isothermas de adsorción de N_2 .

Preparación de los electrodos

Los xerogeles de carbón que se seleccionaron para su uso como cátodos en baterías de Li-O₂ son:

Muestra	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	S _{mes} (m ² g ⁻¹)	D _{BJH} (nm)	V _{mic} (cm ³ g ⁻¹)	V _{mes} (cm ³ g ⁻¹)	V _T (cm ³ g ⁻¹)
C750	596	92	54	0.24	1.50	1.50
C500	639	170	25	0.23	1.20	1.20
C330	603	246	14	0.17	0.85	0.85
C250	641	350	8	0.13	0.58	0.55

Tabla 4.12 Datos texturales de los xerogeles de carbón empleados como cátodos en baterías Li-O₂.

Para la preparación de los electrodos, primero se obtuvo el polvo de carbón tras la molienda en un mortero de los diferentes carbones porosos sintetizados y su posterior tamizado. Los electrodos se preparan según un procedimiento común, mezclando un 80% en peso de polvo de carbono con fluoruro de polivinilideno (PVDF) en un 10%, que actúa como un agregante, y un 10% en peso de negro de carbón (Super P) en N-metilpirrolidona (NMP). La suspensión obtenida se utiliza para impregnar una malla de acero inoxidable (AISI316-Advent Research Materials Ltd.) y finalmente se seca a 100°C durante 12 horas. La carga del electrodo era del orden de 1mg cm⁻².

Celda de medida empleada

La celda empleada para las pruebas electroquímicas está basada en el uso de piezas de vacío ISO-KF proporcionadas por ITL (UK) ya que, en comparación con las celdas Swagelok utilizadas para los supercondensadores, son muy simples para montar y desmontar, permitiendo la entrada de gas y asegurando que la presión que se ejerce es uniforme. La figura 4.71 muestra esquemáticamente el montaje de la batería Li-O₂.

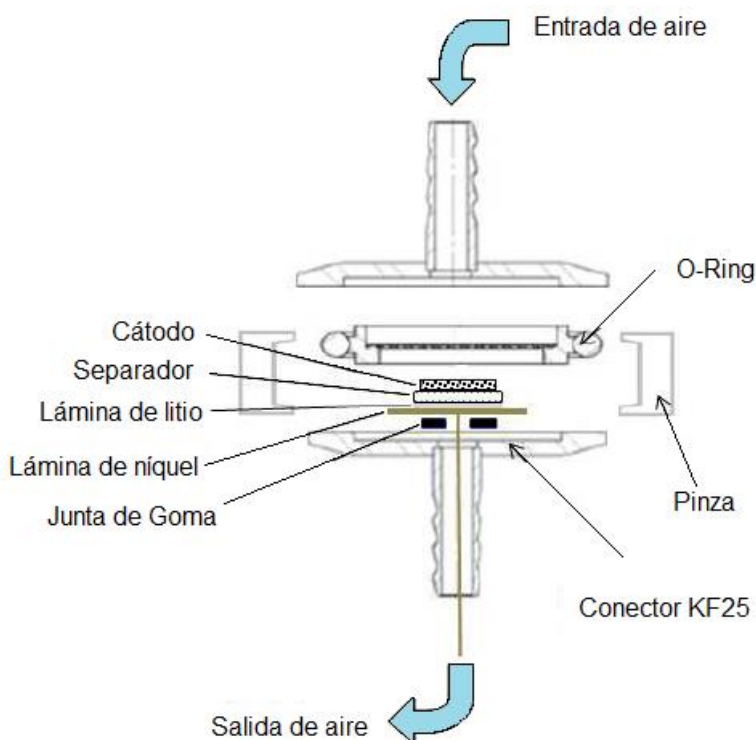


Figura 4.71 Dispositivo de medida diseñado para la batería Li-O₂. Puesto a punto en el ICMAB.

El sistema está formado básicamente por dos conectores KF25 que contienen en el centro un O-ring de vitón soportado sobre una malla de acero. La pinza presiona los dos conectores y el O-ring se deforma al cerrar con la pinza de forma que el dispositivo es estanco. Dentro del dispositivo se montan los electrodos que consisten en carbón poroso (cátodo) que está separado del ánodo por una lámina de fibra de vidrio de 260 micras de espesor (filterLab MFV1). El ánodo está formado por una lámina de litio de 0.4mm de espesor que se encuentra soldada a un cable de cobre (colector de corriente) y a la vez soportada sobre una junta de goma que aísla la lámina de litio del conector. El electrolito utilizado fue el 1-metil-1-butilpirrolidin bis(trifluorometil sulfonil) imida (PYR14-TFSI, 99,5%, Solvionic) que contenía Li-TFSI (99.95% Sigma Aldrich) en una concentración 0.3M. El montaje de la célula se realizó en una caja seca debido a que el electrolito reacciona con el oxígeno y la humedad atmosférica. Tras el cierre de la celda se procedió al análisis electroquímico en un potenciostato Bio-logic VMP, inicialmente en atmósfera de argón y posteriormente se introdujo aire durante las medidas con un caudal de 5 mL min^{-1} realizándose los test electroquímicos a 25 y 60°C.

4.4.3. Resultados y discusión

La figura 4.72 muestra imágenes de microscopía de transmisión electrónica (TEM) de los tres carbones OI obtenidos a partir de los moldes L500, L260 y L70 utilizando la metodología de ópalos inversos.

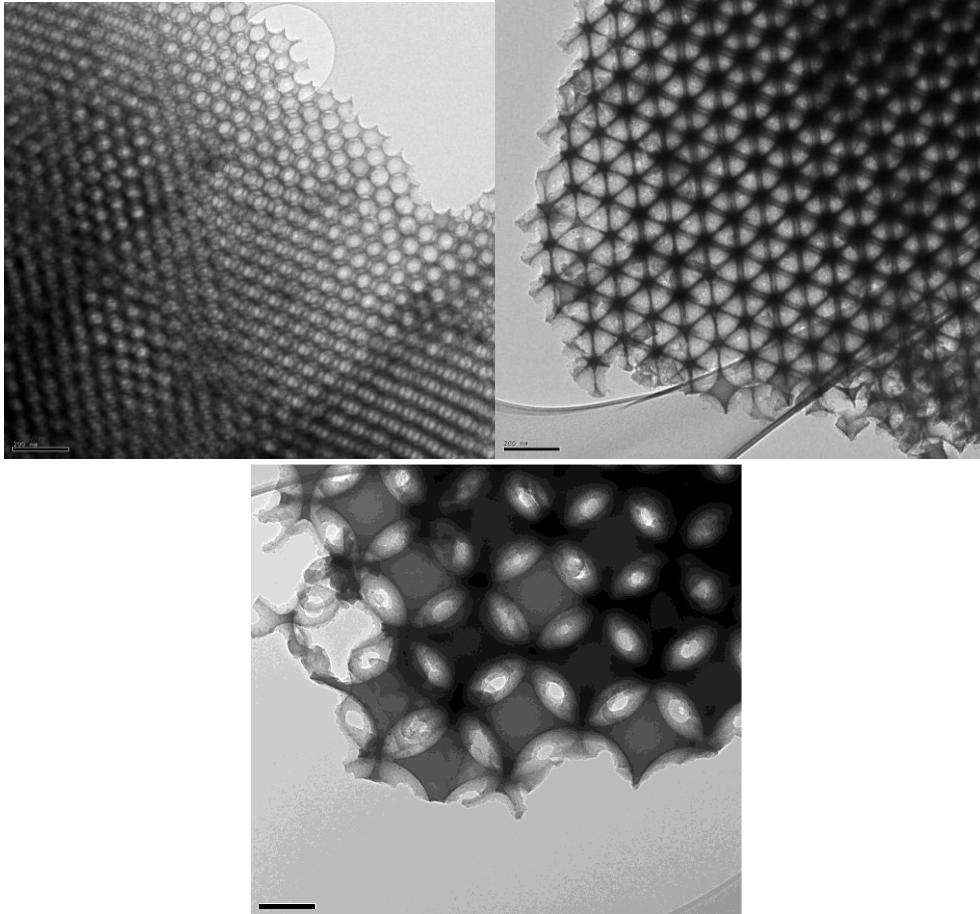


Figura 4.72 Imágenes TEM de los carbones: arriba) OI70 (izquierda), OI260 (derecha), abajo) OI500.

De la figura 4.72 se puede apreciar que todas las muestras están formadas por paredes de material carbonaceo que forman un entramado de huecos interconectados con un diámetro del orden de los nanómetros, existiendo además ventanas porosas entre los huecos esféricos derivadas de los puntos de contacto entre las partículas de polímero vecinas que existían antes de la carbonización. Se puede observar también que el diámetro de los huecos esféricos en la estructura del carbón depende del tamaño de las esferas de látex utilizadas como moldes en la síntesis, siendo de un tamaño de 450, 225 y 60nm para las muestras OI500, OI260 y OI70, respectivamente. Es llamativo que estos valores sean ligeramente menores que los valores del diámetro de las partículas de látex originales utilizadas. La causa de que los diámetros sean menores es la contracción que sufre el material en la etapa de carbonización, como ya sucedía en los carbones obtenidos sin el uso de moldes.

Las isothermas de adsorción desorción obtenidas de los carbones OI se muestran en la figura 4.73

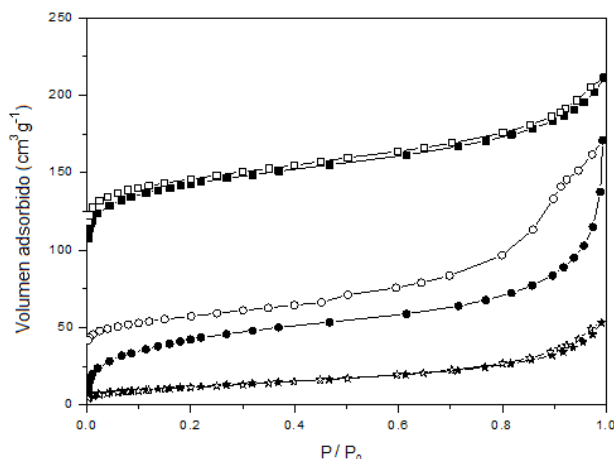


Figura 4.73 Isotermas de adsorción de nitrógeno de las muestras OI 70 (círculos), OI260 (cuadrados) y OI500 (estrellas).

Las isotermas de adsorción-desorción presentan tres materiales con diferente porosidad en función del tipo de partículas de látex (diámetro, composición superficial) utilizadas en la síntesis. De la figura 4.73 se observa que la muestra OI500 exhibe una isoterma tipo II porque los huecos que posee son de un tamaño demasiado grande para que el nitrógeno condense hasta la presión relativa máxima de trabajo. El carbón OI260 también muestra una isoterma tipo II ya que poseen un importante desarrollo de la microporosidad y una mesoporosidad considerable como muestran las distribuciones de adsorción (fig. 4.73). Sin embargo, OI70 muestra una isoterma tipo IV, con cuellos de botella microporosos que impiden la desorción de gas a presiones bajas ya que el ciclo de no se cierra. La formación de esta porosidad está relacionada con el carácter polar o apolar de la superficie de las esferas de látex que puede originar la formación de una resina granular que al carbonizar da lugar a microporos o pequeños mesoporos.

A continuación se muestran las distribuciones de poros de las diferentes muestras:

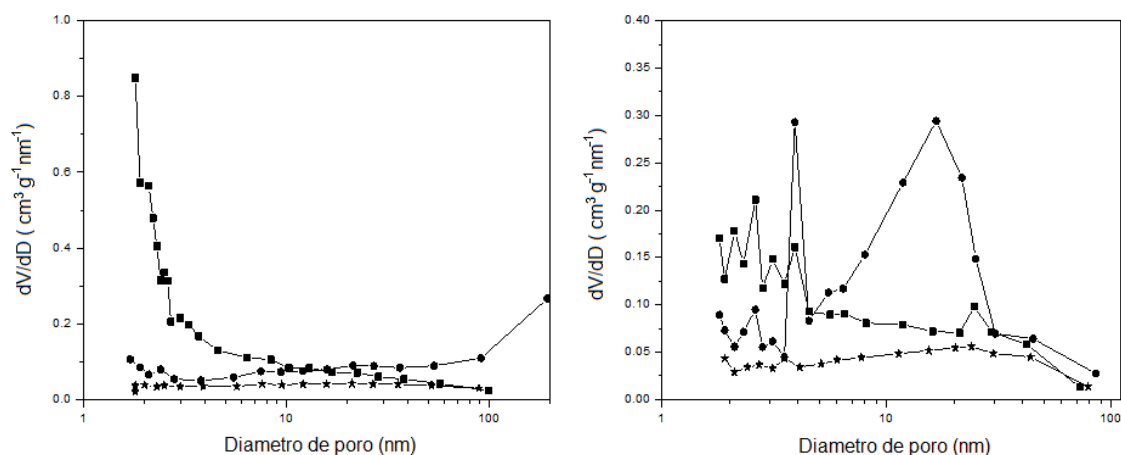


Figura 4.74 Distribución de poros de las muestras OI 70 (cuadrados), OI260 (Círculos) y OI500 (estrellas) de las ramas de adsorción (izquierda) y desorción (derecha).

De la distribución de desorción de la muestra OI500 se aprecia un pequeño pico centrado entre 20 y 30nm que da lugar a la adsorción de $0.08 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ que muestra la tabla 4.11 e indica la existencia de cierta mesoporosidad. Por otro lado las muestras OI70 y OI260 exhiben una importante contribución de mesoporos distribuidos sobre un rango amplio entre 3 y 30 nm existiendo adicionalmente para la muestra OI70 una banda ancha de gran intensidad centrada en 20nm. Como resultado, se han obtenido dos muestras macroporosas (OI500 y OI260) y una mesoporosa (OI70) de diferentes tamaños con la misma geometría pero con diferentes texturas.

Test electroquímico: xerogeles de carbón con ópalos inversos

Las medidas galvanostáticas de descarga dieron valores de capacidad muy bajos a temperatura ambiente cuando la densidad de corriente se fijó por encima 0.1 mA cm^{-2} , que se pueden considerar un valor de interés práctico. Para comparar los diferentes carbones se utilizó un test de retención de capacidad donde la corriente es modificada tras dejar producirse la carga-descarga durante un corto período de tiempo, limitando de esta forma el efecto de reacciones irreversibles que afecten al electrodo o al electrolito.

La figura 4.75 Muestra los diferentes perfiles galvanostáticos de los carbones OI a diferentes densidades de corriente, estos test fueron realizados utilizando aire sintético a 25°C a un potencial entre 2.0 y 3.8V frente al electrodo Li/Li^+ :

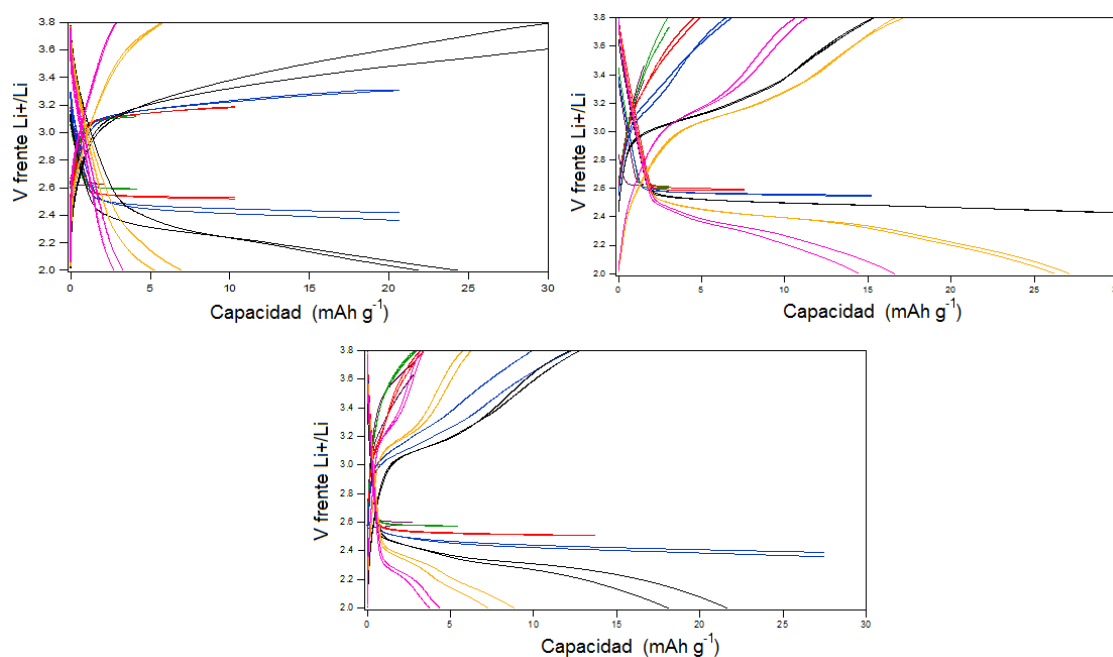


Figura 4.75 Medidas galvanostáticas de los carbones OI 70 (arriba izquierda), OI 260 (arriba derecha) y OI500 (abajo) a temperatura ambiente y densidades de corriente de 0.0017 (negro), 0.0034 (verde), 0.0085 (rojo), 0.017 (azul), 0.034 (marrón), 0.085 (naranja) y 0.170 (rosa) mA cm^{-2} .

Los resultados de la figura 4.75 muestran que a una corriente dada las curvas son reproducibles, especialmente a muy bajas y altas corrientes ya que el efecto debido a posibles procesos irreversibles se minimiza por el tiempo inicial en el que se modifica la corriente (bajas corrientes) o por el límite de voltaje (altas corrientes). A corrientes altas, la capacidad asociada con procesos faradaicos fue relativamente pequeña, debido principalmente a los grandes sobrepotenciales que se generaban tanto por reducción como la acumulación de especies electroquímicamente activas (oxígeno e iones litio) en la interfase (Sahapatsombut et al., 2012).

Si tenemos en cuenta la contribución de la zona lineal inicial sobre los perfiles, una parte considerable de la capacidad de descarga-carga a alta corriente puede ser asociada a un proceso capacitivo, que consiste en la carga de la doble capa eléctrica. Esta contribución casi no tiene ningún efecto sobre la superficie del electrodo y cuando comienza a tener relevancia los perfiles mejoran su reproducibilidad. En cambio, para corrientes intermedias, cuando se produce la descarga de la mayor parte de la capacidad (por debajo de 2.5 V frente a Li/Li^+), y la capacidad debida a procesos redox es significativa, los ciclos de descarga-carga de la celda tienen influencia en el electrodo. A estas densidades medias de corriente, la segunda descarga a una corriente dada se produce a un menor voltaje y además es más corta que la primera descarga, lo que indica que existen procesos parcialmente irreversibles. Además, la capacidad que se obtiene a partir de la cantidad de productos generados o eliminados es pequeña en comparación con el volumen total de poros disponible en el electrodo. Incluso suponiendo que el espesor de los productos de descarga aislantes que se produce dentro de macroporos fuera de 10 nm (Viswanathan et al., 2011), no es posible justificar una capacidad dos órdenes de magnitud menor para todas las muestras.

En este caso se observa que por lo general la pendiente de la parte capacitiva no se ve afectada de manera significativa. Una pasivación de la mayor parte de la superficie activa del electrodo (incluyendo las paredes de los poros) implicaría necesariamente modificaciones que también podrían afectar el mecanismo de carga de la doble capa. Esto confirma que se ha producido la obstrucción de los poros en la superficie del electrodo. El hecho de que la capacidad sea la misma supone que la superficie conductora que es accesible al electrolito permanece totalmente sin cubrir. La obstrucción de los poros en la superficie del electrodo dificulta el transporte de oxígeno y de litio, que se necesita para que se den las reacciones redox, pero no las acomodaciones rápidas de los iones que se producen en el electrolito durante la carga.

Para evaluar en qué medida se produce la descarga principalmente en la superficie del electrodo se obtuvieron imágenes SEM del electrodo antes y después de someterlos a múltiples ciclos de descarga-carga.

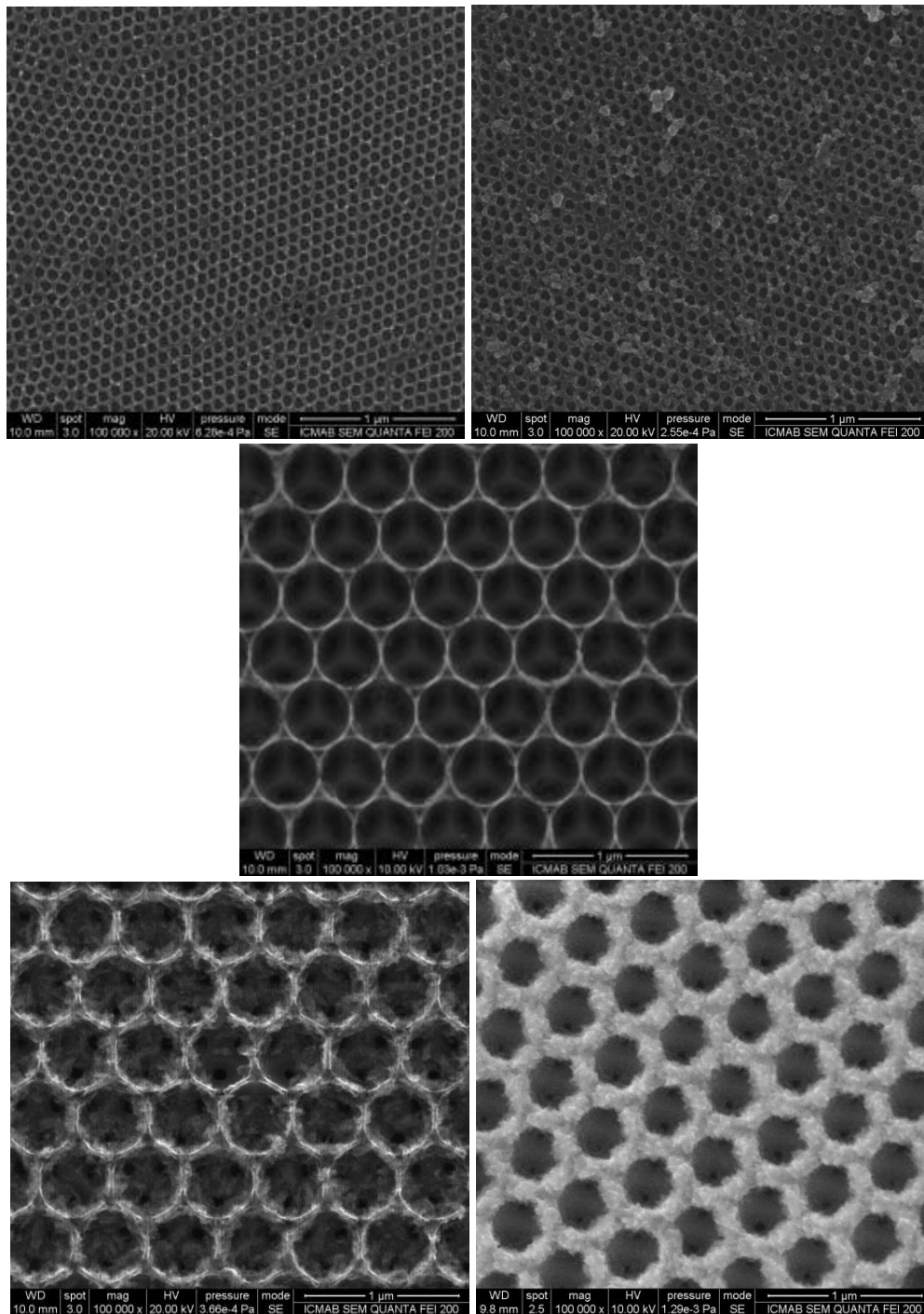


Figura 4.76 Imágenes SEM: Cátodos OI 70 antes (arriba-izquierda) y después de la descarga (arriba-derecha). Cátodo OI500 antes de la descarga (centro), después de la descarga (abajo izquierda) y tras múltiples ciclos de descarga (abajo derecha).

Las imágenes muestran una deposición uniforme de productos de descarga en los bordes de la estructura del carbón OI, siendo la capa de deposición mucho más delgada en los puntos menos expuestos. De forma general, los perfiles de voltaje obtenidos durante la descarga en todos los electrodos son similares mientras que en la carga existen diferencias importantes. Mientras que para la muestra OI70 las curvas de

carga una gran simetría respecto a las curvas de la descarga, en las muestras OI260 y OI500 existe una meseta entre 3.0 y 3.2V que posteriormente evoluciona a altos voltajes, dando lugar a una menor eficiencia culómbica. Este resultado sugiere que los macroporos más pequeños dan lugar a una reversibilidad mayor.

De las micrografías SEM se puede observar además que después de la carga siguen existiendo productos de descarga de unos 100 nm que cubren toda la superficie de la muestra con grandes macroporos (OI500) y sólo la parte exterior en el caso de la muestra con los macroporos más pequeños (OI70). Esto sugiere que el precipitado dentro de los poros que son lo suficientemente pequeños para permitir el paso de los electrones por todo su volumen, se puede eliminar casi completamente en la carga. Sin embargo, cuando los poros son más grandes esto no es posible de forma que disminuye la superficie disponible para la descarga.

La siguiente figura compara el voltaje de la descarga inicial frente a la densidad de corriente, obtenido de las curvas de voltaje de la figura 4.77 cuando la capacidad es de 2.5 mAh g^{-1} .

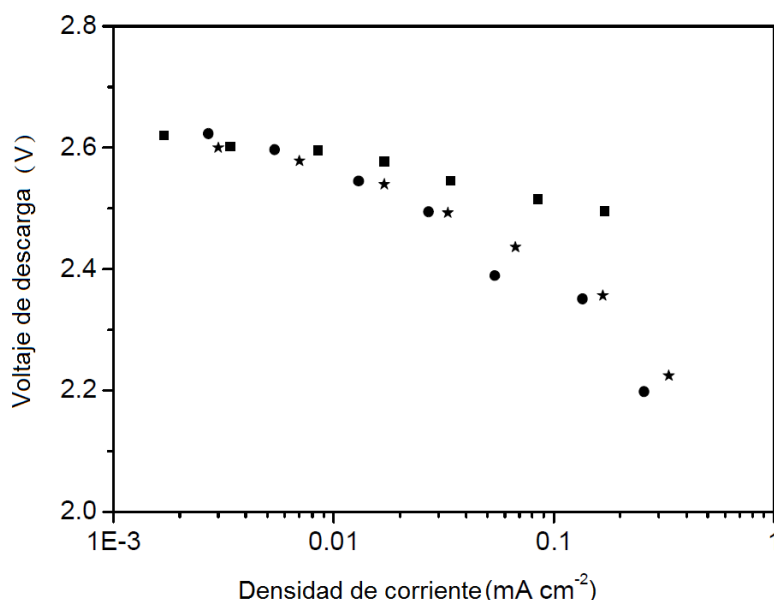


Figura 4.77 Voltaje de la descarga inicial frente al potencial Li/Li^+ para 2.5 mA g^{-1} frente a la densidad de corriente: OI70 (círculos), OI260 (cuadrados) y OI 500 (estrellas).

Como se esperaba, el potencial de descarga disminuye rápidamente con la densidad de corriente para todas las muestras. Sin embargo, las muestras OI260 y OI500 con mayores mesoporos presentan voltajes de descarga más altos que OI70 (Shitta-Bey, et al., 2012). Adicionalmente, también observamos que la existencia de huecos esféricos de mayor tamaño permite un mejor transporte de oxígeno que se traduce en una mayor capacidad. La alta S_{BET} del carbono OI260 contribuye significativamente a aumentar su voltaje de descarga, pero no es el único parámetro. De hecho, la muestra OI500 tiene voltajes superiores a las OI70, a pesar de su baja S_{BET} . Cuando los poros son más

pequeños el movimiento de las moléculas de electrolito tiene un menor grado de libertad, debido a razones geométricas y a la interacción con las paredes. Esto se traduce en gradientes de concentración más fuertes que reducen la profundidad de penetración de la reacción faradaica. El voltaje depende principalmente de la zona de electrodo accesible electroquímicamente, que depende de una combinación tanto de la superficie específica (característica de cada material) como de la profundidad de penetración de la reacción farádica en el electrodo, que a su vez depende de las condiciones electroquímicas.

Por lo tanto, los resultados de la figura 4.77 sugieren que un tamaño de macroporos más grandes puede compensar una superficie más pequeña al favorecer la reactividad del electrodo y contribuir a reducir sobrepotenciales.

Un aumento de la temperatura de trabajo utilizando como electrolito un líquido iónico puede aumentar la capacidad de descarga del electrodo, debido principalmente al aumento del coeficiente de difusión del oxígeno. Con el fin de mejorar el transporte de oxígeno durante las pruebas galvanostáticas, se hicieron ensayos donde la temperatura de operación se aumentó hasta 60 °C. La Fig. 4.78 compara el voltaje de la descarga inicial frente a la densidad de corriente para la muestra OI500 a temperatura ambiente y a 60 °C.

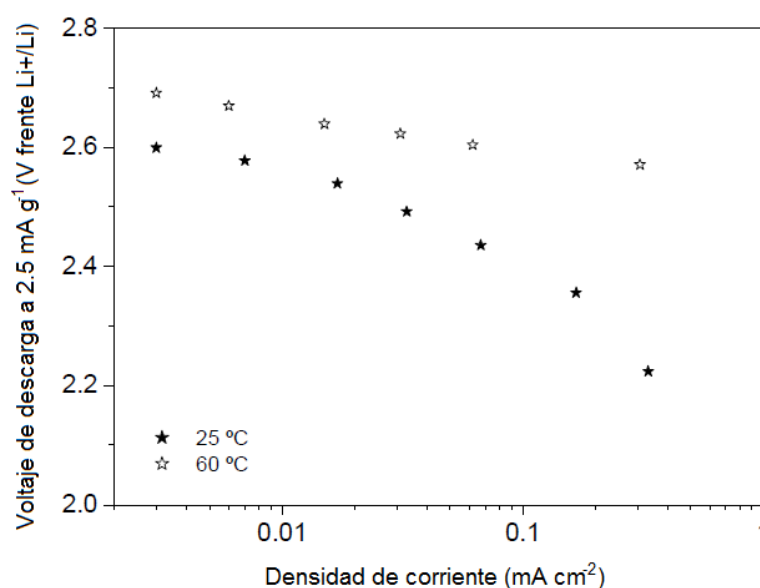


Figura 4.78 Voltaje de la descarga inicial frente a la densidad de corriente de la muestra OI 500 a temperatura ambiente y 60°C.

Como se esperaba, el voltaje de descarga se incrementó significativamente con la temperatura hasta 0.1 V a densidades de corriente bajas y hasta 0.35 V a densidades de corriente altas. La más rápida difusión de oxígeno permite una mayor concentración de oxígeno en el electrodo, reduciendo la polarización.

La figura 4.79 compara los valores de capacidad alcanzados en la primera descarga para OI500 a temperatura ambiente y a 60 °C aplicando diferentes densidades

de corriente. Cada punto de la gráfica corresponde a un experimento individual y, por lo tanto, se llevó a cabo cada vez con un electrodo nuevo.

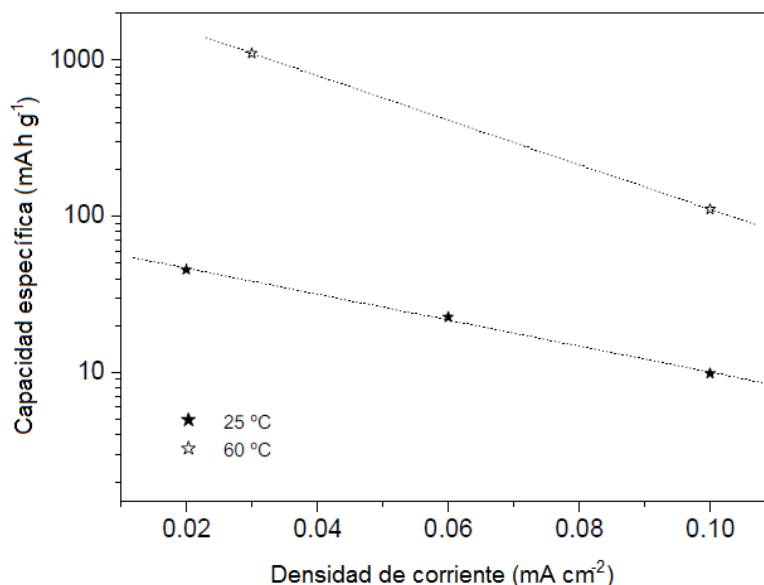


Figura 4.79 Capacidad tras la primera descarga frente a la densidad de corriente de la muestra OI 500 a temperatura ambiente y 60°C.

Los resultados muestran que la capacidad de descarga aumenta notablemente con la temperatura, siendo alrededor de 10 veces superior a 60 °C tanto a densidades de corriente bajas como altas. La capacidad de descarga a 60 °C del electrodo OI500 fue de aproximadamente 1100 mAh g⁻¹ a la densidad de corriente más baja (0.02 mA cm⁻²), disminuyendo hasta 100 mAh g⁻¹ cuando la densidad de corriente toma un valor de 0.1 mA cm⁻². Aunque la capacidad aumentó significativamente con la temperatura de funcionamiento, el valor máximo obtenido es menos de un tercio de la capacidad esperada para el volumen de poros disponible en el carbono. Por lo tanto, incluso estas condiciones de temperatura tampoco permiten un llenado completo de los poros. Esto se debe a que sólo una fina capa de óxido se deposita en las paredes de los macroporos.

Teniendo en cuenta este hecho, la muestra que tendría la capacidad más baja sería la que posee macroporos más grandes, ya que tiene el área de superficie específica más pequeña. En cambio, el carbono OI70 con macroporos más pequeños mostró una capacidad de descarga menor que OI260 y OI500 (Fig.4.80).

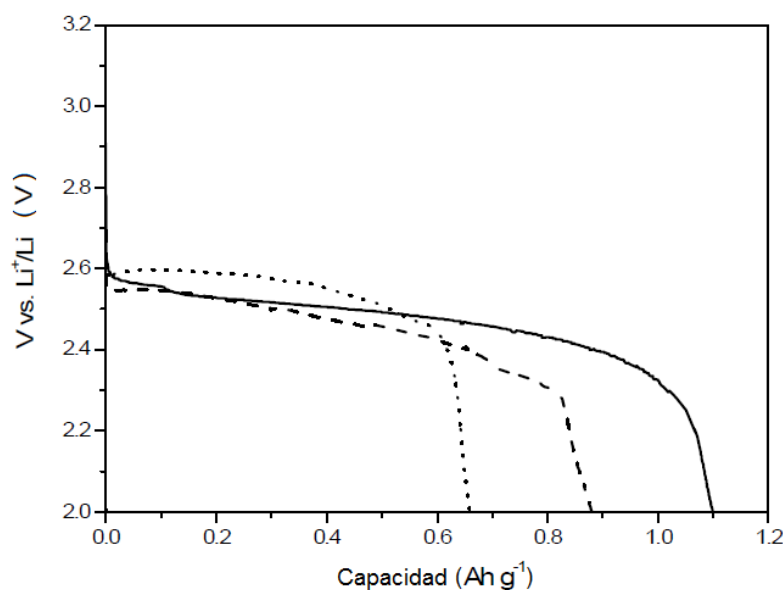


Figura 4.80 Medidas galvanostáticas de los electrodos OI70 (línea punteada), OI260 (línea discontinua) y OI 500 (línea continua).

A esta temperatura la muestra OI70 exhibe el voltaje de descarga promedio más alto, mientras que los valores obtenidos con OI260 y OI500 son bastante similares. Este resultado sugiere que a mayor temperatura la disminución de la viscosidad permite el acceso a una superficie activa mayor a través de los macroporos más pequeños. Sin embargo, el menor voltaje presentado por OI260 con su alta S_{BET} indica que sólo una porosidad de tamaño apropiado es capaz de contribuir eficazmente a la superficie electroquímica activa durante la descarga. Esto se debe a que los poros de 10 nm se cubren con productos sólidos depositados durante la descarga.

El cuello de botella para la difusión de electrolito en este tipo de carbones son las ventanas circulares que conectan los macroporos esféricos, cuyo diámetro es proporcional al tamaño de los macroporos. Por lo tanto, la capacidad específica para este tipo de carbones es más pequeña cuanto menor es el tamaño de macroporos porque los cuellos de botella son más estrechos y se llenan antes. Se determinó una eficiencia del 20% para OI500 y del 75% para OI70 bajo una ventana de potencial de 2.0 a 3.7 V.

A partir de estas observaciones se pueden inferir algunas indicaciones útiles para diseñar una arquitectura optimizada que requiera cátodos porosos de aire que van a estar sometidos a un transporte limitado de masa. Por ejemplo, los resultados sugieren que los tamaños de macroporos por debajo de 100 nm garantizan una mejor reversibilidad, mientras que los poros más grandes permiten un mejor transporte de oxígeno que resulta en una mayor retención de capacidad a alta corriente y un mayor voltaje de descarga. Otros efectos de textura, como una gran microporosidad, también pueden contribuir a reducir sobrepotenciales iniciales.

Test electroquímicos: xerogeles de carbón R-F

La Figura 4.81 compara los perfiles galvanostático de cátodos formados por xerogeles de carbón porosos medidos a 0.1 mA cm^{-2} , utilizando PYR14TFSI:LiTFSI (11:1) como electrolito, a temperatura ambiente y 60°C , respectivamente.

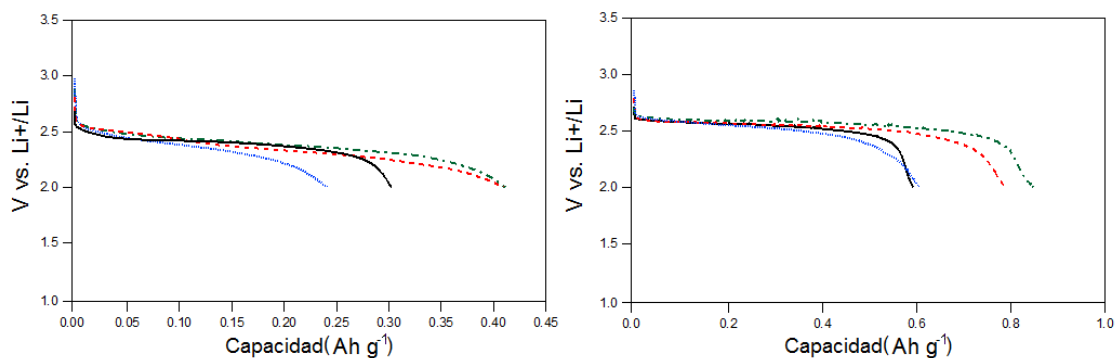


Figura 4.81 Medidas galvanostáticas de los xerogeles de carbón C750 (negro), C600 (rojo), C330 (verde) y C215 (azul) a 0.1 mA cm^{-2} : Temperatura ambiente (izquierda) y 60°C (derecha).

En todos los casos se observa una meseta en las curvas de descarga que normalmente se encuentra entre 2.5 y 2.8 V. La alta viscosidad de los líquidos iónicos da lugar a una pobre difusión de Li^+ y O_2 , y la geometría de la celda contribuye a ofrecer bajas capacidades en comparación con otros disolventes apróticos en corrientes de descarga similares (Xu et al., 2012). El lento transporte en el cátodo da lugar a una menor penetración de la reacción de carga y descarga. Esto significa que solo una parte de la superficie del electrodo se utiliza realmente y se llena por productos procedentes de la descarga, al igual que sucedía en los carbones OI (Olivares et al., 2014). Estas condiciones, que en principio resultan desfavorables, ayudan a entender los efectos de la arquitectura del material activo sobre la respuesta del electrodo.

El aumento de la temperatura a 60°C disminuye notablemente la viscosidad, mejorando el transporte de Li^+ y O_2 , (Katayama et al., 2005) dando lugar a una capacidad significativamente mayor que a temperatura ambiente. El Li_2O_2 se encuentra en forma de partículas de tamaños superiores a 100 nm dentro de los cátodos que han sido sometidos a procesos de descarga. Sin embargo, la forma y el tamaño de partícula en que se ha encontrado el Li_2O_2 es muy sensible a la corriente aplicada, de tal manera que al aumentar la corriente aplicada se observa una transición de un crecimiento de tridimensional (partículas grandes) a uno bidimensional (capa por capa) (Adams, et al., 2013). El crecimiento de una película compacta está limitado a un espesor de unos pocos nanómetros debido a la alta resistividad del Li_2O_2 .

Las imágenes SEM de los electrodos (figura 4.82) no revelaron la presencia de partículas grandes típicas de la descarga a baja corriente. Por lo tanto se puede concluir, que en estas condiciones, el Li_2O_2 se deposita en forma de una capa delgada sobre la superficie del carbón.

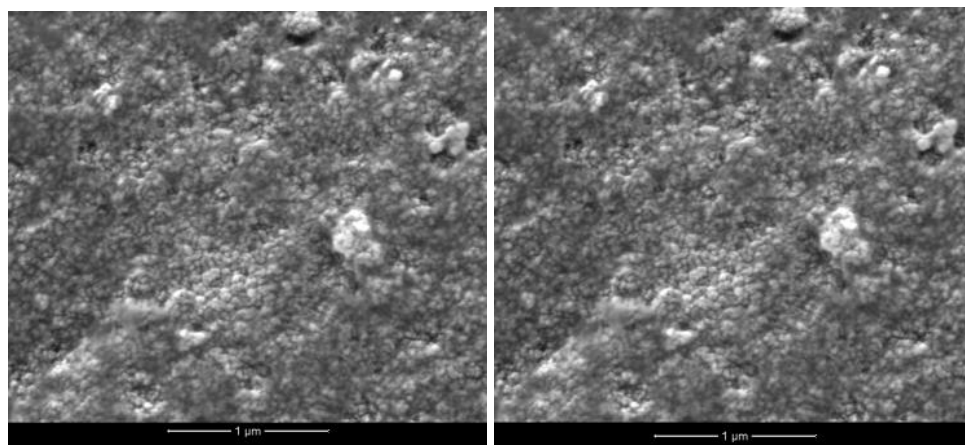


Figura 4.82 Imágenes SEM de los electrodos tras la descarga a 2×10^4 (izquierda) y 1×10^5 (derecha) aumentos.

De los resultados de la figura 4.82, también se puede señalar que la diferente estructura de poros de los materiales de carbón, tiene una influencia significativa en la capacidad de descarga cuando esta se produce tanto a temperatura ambiente como a 60°C . Sin embargo, es posible establecer una correlación simple entre las capacidades de descarga específicos y S_{BET} o volumen total de poro. Los carbones C330 y C500, que presentaban el mayor volumen de mesoporos con diámetros de poro entre 20 y 60 nm, son los que dieron los más altos valores de capacidad específicas tanto a temperatura ambiente como a 60°C . En particular, el carbón C330 con un volumen de mesoporo de $0.82 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ y un diámetro medio de 22 nm, mostró la mayor capacidad específica (850 mAh g^{-1}). Lo que significa que tamaños de poro dentro de la gama de mesoporosidad media son los más adecuados para una eficaz deposición de los productos de descarga (Mirzaeian et al., 2009). La siguiente tabla compara la capacidad de descarga obtenida a 60°C con la capacidad específica teórica esperada en función del volumen que podría ser potencialmente llenado por los productos de descarga como el Li_2O_2 , suponiendo una capacidad volumétrica de 2700 mAh cm^3 . Para ello se considera el volumen total (V_T), obtenido por la regla de Gurvich y el volumen total no microporoso ($V_T - V_{\text{Mic}}$).

Muestra	Capacidad experimental (mA h g^{-1})	Capacidad teórica V_T (mA h g^{-1})	Capacidad teórica (mA h g^{-1}) $V_T - V_{\text{Mic}}$
C750	593	4050	3402
C500	788	3240	2619
C330	850	2295	1836
C215	605	1485	1134

Tabla 4.13 Capacidad experimental frente a la capacidad teórica considerando dos volúmenes. V_T (poros menores de 350nm) es el volumen obtenido por la regla de Gurvich y V_{Mic} el volumen de microporo obtenido por el método t-plot.

La mayoría de las capacidades de descarga específicas alcanzadas fueron significativamente menores de lo esperado teniendo en cuenta el volumen disponible. Los valores más aproximados se consiguieron considerando $V_T - V_{Mic}$ como volumen de poros, para las muestras C215 y C330 que son los que tienen una contribución importante de mesoporos pequeños. Este hecho confirma que la mayor porosidad existente en nuestros materiales de carbono no está contribuyendo para acomodar los productos de descarga y que la deposición se lleva a cabo como una capa sobre la superficie de los poros. Sin embargo, no es posible establecer claramente si los poros realmente se llenan con eficacia.

Como estos resultados están basados en límites arbitrarios establecidos por la IUPAC de microporosidad, se llevó a cabo un análisis más sofisticado utilizando para el cálculo las curvas acumuladas de adsorción experimentales determinadas a partir de las isothermas de N_2 . El modelo utilizado ha sido el mismo que se ha utilizado para evaluar la capacidad de los carbones como supercondensadores en medio ácido y se describe detalladamente en el apéndice A.6. La única diferencia en este caso es que el factor de peso V_f tiene que ver con que la deposición de Li_2O_2 en el electrodo tiene un espesor límite de forma que no siempre ocupa todo el poro. En cuanto al otro factor de peso, supone que los poros por debajo de un tamaño determinado umbral no se llenan y no contribuyen a la capacidad. Estas consideraciones se tomaron en base a los resultados obtenidos con los carbones OI donde los electrodos con poros de 70 nm dan una capacidad menor que los que tienen 500 nm. Además, se requiere un tamaño de poro mínimo como para albergar las especies cargadas y permitir una movilidad suficiente, y en el caso particular del PYR14TFSI, sólo poros más grandes que 2 nm dan una contribución capacitiva significativa (Lazzari et al., 2010).

A partir de los siguientes mapas, es posible evaluar cuáles son los valores más probables de pendiente y ordenada en el origen.

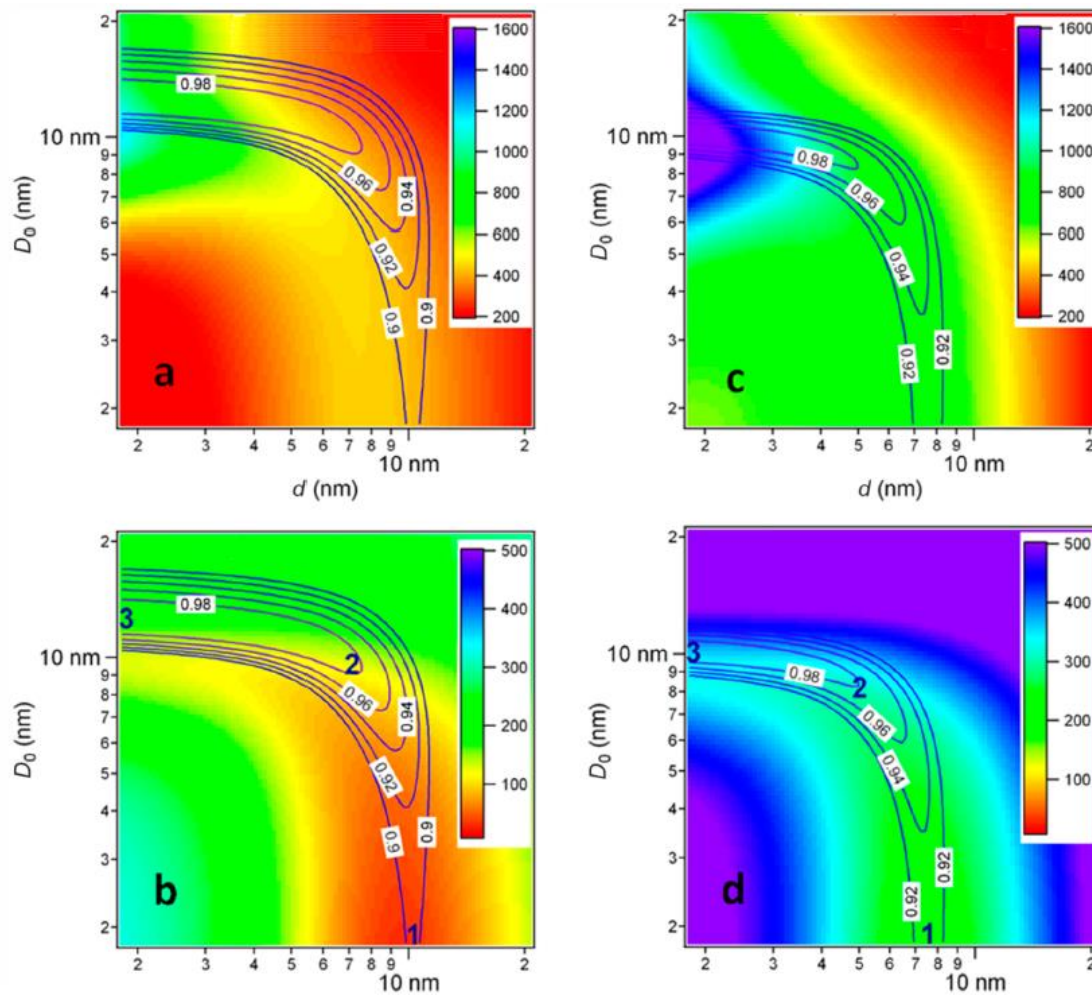


Figura 4.83 Mapas bidimensionales para obtener las pendientes (arriba) y las ordenadas en el origen (abajo) que mejor coeficiente de correlación tienen a temperatura ambiente (izquierda) y 60°C (derecha).

La figura 4.83 muestra los mapas resultantes de los ajustes lineales de las capacidades experimentales frente al volumen de llenado, calculados como una función de los parámetros utilizados en las funciones de peso, tanto a temperatura ambiente (izquierda) como a 60°C (derecha). La región del coeficiente de correlación R^2 se representa como curvas de nivel que se superponen en los mapas.

Los resultados mostraron que la alta correlación en realidad sólo se encuentra con un espesor de alrededor de 10nm, que está de acuerdo con la literatura que considera que el espesor límite real de Li_2O_2 electrodepositado se encuentra entre 5 y 10nm (Viswanathan et al., 2011). Esto se debe esencialmente a que la capa de compacta de productos de descarga no permitirá el transporte a partir de un tamaño umbral determinado.

A ambas temperaturas la región de mayor correlación R^2 tiene una forma de similar, siendo el poro umbral aproximadamente un 30% mayor a temperatura ambiente. Cuando no se considera ningún poro umbral, se observa un fuerte máximo de R^2 (por encima de 10.3 nm a temperatura ambiente y 7.6 nm a 60 °C). Sin embargo, esta

correlación aumenta significativamente, por encima de 0.99, cuando los poros de menor tamaño están excluidos. La región de máxima correlación se encuentra en valores de poro umbral de 12 nm a temperatura ambiente y de 10 nm a 60 °C. Dentro de esta región, espesores más pequeños de la capa descargada también parecen dar buenos ajustes, pero requieren mayores pendientes e ordenadas. Por lo tanto, parece que la parte central de la región da mejor correlación y por lo tanto la descripción más probable de este sistema.

De la pendiente (fig. 4.83 arriba) se puede estimar la capacidad volumétrica de los productos de descarga de acuerdo con el modelo. De hecho, el ajuste compara capacidad específica experimental (mAhg^{-1}) con un volumen específico calculado (cm^3g^{-1}). Este parámetro se podría definir como una capacidad volumétrica (mAhcm^{-3}), que puede ser comparada con la teórica para Li_2O_2 de 2700 mAhcm^{-3} . En este caso se obtienen valores más bajos dentro de la región de mejor ajuste como consecuencia la incompleta penetración de la reacción de descarga en el todo el espesor del electrodo. Cuando la corriente utilizada no es favorecida por una adecuada difusión de las especies electroquímicamente activas, éstas se descargan en regiones poco profundas del electrodo, dejando la mayor parte del espesor sin utilizar. Como las capacidades específicas experimentales se normalizaron frente a la masa total del electrodo de carbón, en el caso de un completo llenado del volumen útil una muestra daría un mayor valor de capacidad específica.

La relación entre el valor observado y esperado de la capacidad volumétrica permite cuantificar la fracción del espesor de electrodo que se utiliza realmente. En el caso de las mediciones a temperatura ambiente hay una capacidad volumétrica de 450 mAhcm^{-3} , lo que significaría que menos del 17% del volumen se utiliza para la descarga a esta temperatura. En cambio, a 60°C, el valor está alrededor de 900 mAhcm^{-3} lo que indica que, a pesar del aumento de temperatura, tan sólo el 33% del volumen es activo electroquímicamente. Estos valores están de acuerdo con una mayor difusión de cationes litio y oxígeno favorecida por la baja viscosidad del electrolito a alta temperatura. Sin embargo, en estas condiciones la reacción de reducción de oxígeno se da en regiones poco profundas del electrodo, lo que explica la baja capacidad obtenida en comparación con electrodos similares en otros electrolitos donde hay una mayor difusión (Shitta-Bey et al., 2012).

A partir de imágenes de SEM, se puede estimar que los electrodos tienen un grosor alrededor de 100 micras y por lo tanto, una profundidad media de penetración de la reacción de reducción de alrededor de 17 micras a temperatura ambiente y 33 micras a 60°C. Teniendo en cuenta la morfología granular de nuestros electrodos se esperaría que los productos de descarga se distribuyeran en todo el espesor del electrodo, pero como muestran las medidas a diferente temperatura, los problemas de difusión por la viscosidad del electrolito se traducen en una baja penetración del depósito mesoporoso.

4.4.4. Prototipo de batería

Uno de estos xerogeles de carbón (C330) fue sometido a un test adicional para la construcción de un prototipo de batería Li-O₂, desarrollado a través del proyecto LABOHR en Bolonia, obteniéndose resultados prometedores. Entre los materiales utilizados como electrodos se encuentran negros de carbón comerciales (BASF y C65) y xerogeles de carbón de resorcinol formaldehído sintetizados utilizando moldes de sílice (ZL) o moldes poliméricos (M004).

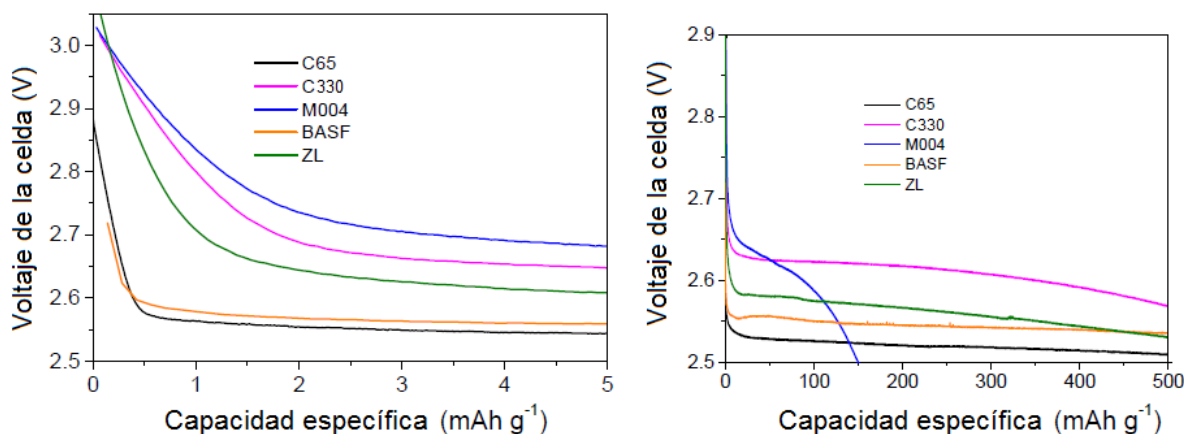


Figura 4.84 Comparación de los voltajes de descarga de la muestra C330 con diferentes carbones entre capacidades de 0 a 5 mAhg⁻¹ (izquierda) y 0 a 500 mAhg⁻¹ (derecha).

Todos los carbones procedentes este proyecto (M004, C330 y ZL) tienen mejores prestaciones a nivel de voltaje de descarga que los carbones comerciales (C65 y BASF). Concretamente el C330, además de poseer un buen voltaje de descarga, tiene una de las mayores capacidades dentro de los otros cátodos estudiados.

Adicionalmente se realizaron medidas a diferentes temperaturas

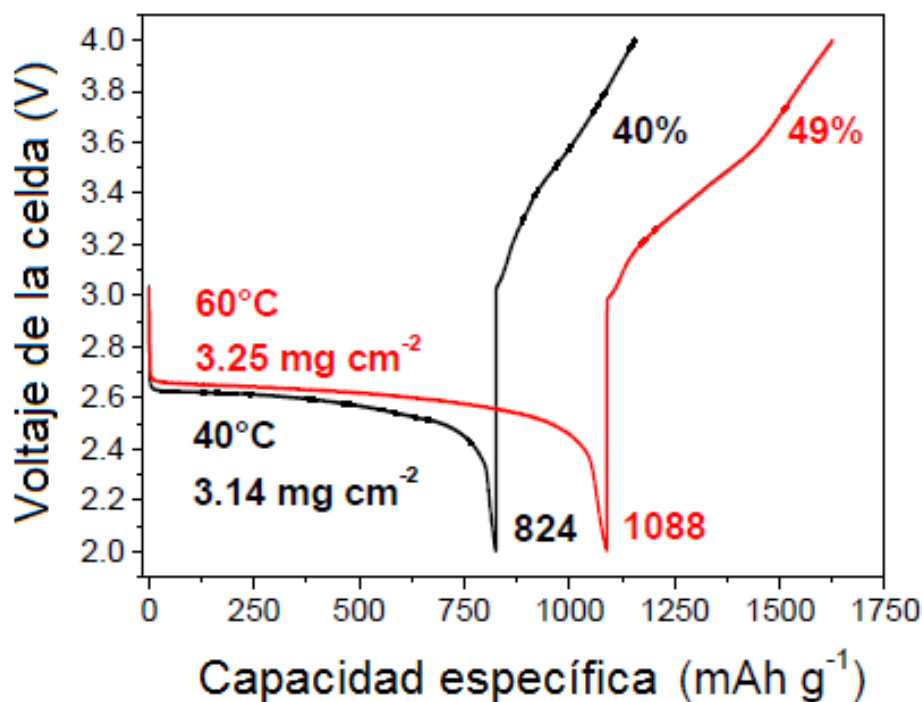


Figura 4.85 Capacidad a 0.05 mAh g^{-1} de un prototipo de batería Li-O₂ utilizando un cátodo compuesto por un 80% de carbón C330 y un 20% de agregante SOLEF5130.

La figura 4.85 muestra que a 60°C la capacidad del carbón se encuentra por encima de 1000 mAh g^{-1} y en torno a 824 mAh g^{-1} a 40°C . En cuanto a la ciclabilidad, aunque ésta sea pobre en comparación con las baterías tradicionales de litio, ha sido el que mayor número de ciclos de carga y descarga ha soportado antes de dejar de ser operativa en estas condiciones.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y PROYECCIÓN DEL TRABAJO PRESENTADO

El presente capítulo recoge los resultados del estudio sobre la síntesis y caracterización en diferentes aplicaciones de xerogeles de resina y de carbón. A continuación se presentan las conclusiones generales de los resultados logrados.

Se han sintetizado xerogeles de resina y de carbón meso-microporosos a partir de la polimerización de resorcinol y formaldehído, adaptando la ruta sintética propuesta por Pekala (Pekala, 1989). Se han obtenido carbones porosos con un alto rendimiento (50% en peso de la resina precursora) con superficies específicas entre 550 y 650 m² g⁻¹ en una gama de tamaños medios de mesoporo entre 4 y 50 nm y volúmenes de poro total entre 0.4 y 1.40 cm³ g⁻¹. La densidad de estos materiales se encuentra entre 0.6 y 1.5 gcm³, que es un valor de 6 a 15 veces la densidad del óxido de grafito. Estos valores tan altos les convierten en soportes muy atractivos ya que la densidad, como hemos observado condiciona en gran medida las prestaciones finales.

El mecanismo de formación del gel determina la porosidad de estos materiales, haciendo únicos a estos carbones. La mesoporosidad queda controlada, con gran reproducibilidad, por las variables de síntesis fijadas inicialmente. Entre estas variables la relación resorcinol-catalizador (R/C) fue la más determinante de todas ellas ya que es capaz de controlar los procesos de crecimiento de nanopartículas que gobiernan la formación de la nanoestructura en estos materiales. Como la relación R/C es capaz de controlar el tamaño de las nanopartículas que conforman el gel (cuya agregación da lugar a la formación de la mesoporosidad), su manipulación consigue modular de forma indirecta el tamaño de los poros. La mayor ventaja de estos materiales, comparados con otros carbones comerciales, es que la posibilidad de controlar la micro/mesoporosidad permite diseñar estructuras porosas, proporcionándoles, como hemos mostrado en este trabajo, un rango de aplicabilidad muy amplio.

La activación de los xerogeles de carbón y de resina de resorcinol-formaldehído condujeron a xerogeles de carbón con superficies BET de hasta 1800 m²g⁻¹, la textura final del xerogel de carbón activado varía dependiendo de la naturaleza del material de partida. De esta manera cuando la activación se llevó a cabo en xerogeles de carbón, la mesoporosidad original del gel se conserva, aumenta su superficie de ligera a moderadamente, existiendo un aumento importante de la microporosidad. Por otro lado, la activación de las resinas condujo a una nueva porosidad a la vez que destruyó la estructura mesoporosa del xerogel de resina original. El aumento del área BET en este caso se debió principalmente a un notable desarrollo de la microporosidad y solo en el caso de altos niveles de activación, el desarrollo de mesoporos pequeños (2-7 nm).

La producción de resinas de resorcinol-formaldehído en presencia de moldes poliméricos (nanopartículas de látex de diferentes diámetros) crea una porosidad adicional que depende del tamaño del molde. El pH condiciona el crecimiento de la resina pudiendo darse este crecimiento en la superficie de las esferas de polímero o fuera, dando lugar en ambos casos a materiales de carbón con porosidad bimodal.

Además de las conclusiones relacionadas con la síntesis y caracterización de los xerogeles de carbón y resina, se han llegado a otras como consecuencia de la aplicación de estos materiales en los diferentes problemas estudiados. Probablemente la conclusión más relevante es que el uso de soportes que tienen la misma naturaleza y además poseen una gama de poros tan variada, ha permitido realizar, en colaboración con diversos

grupos, un estudio sistemático de los efectos de textura de estos materiales en escenarios químico-físicos dispares. Como hemos mostrado, cada problema exige una determinada optimización de la textura del material poroso (área superficial, distribución de poros, volumen de poro, densidad del material o conectividad, etc.). Por ello, la capacidad de modulación de la porosidad de los materiales ha permitido estudiar fenómenos donde la física implicada tiene lugar a diferentes escalas espaciales y temporales. Es decir, no existe una porosidad óptima como tal, sino que ha sido cada aplicación la que ha definido la porosidad adecuada para conseguir las mejores prestaciones. Por ejemplo, para el proceso de captura de CO₂ es más interesante tener en la estructura poros menores de 2 nm. La razón es que por encima de esas porosidades las cantidades que se adsorben de los otros gases comienzan a ser importantes y la adsorción de CO₂ no crece de forma significativa dando lugar a una selectividad baja. Sin embargo, para las baterías litio-aire no hay ningún tipo de actividad electroquímica para porosidades por debajo de 10 nm. En el caso de supercondensadores, dependiendo del electrolito se necesita la presencia de poros de diferente tamaño. Se comprobó, utilizando un modelo de volumen electroquímico efectivo, que los poros menores de 0.7 nm no son útiles electroquímicamente en electrolitos acuosos y los mesoporos mayores conllevan una mayor capacidad electroquímica a altas densidades de corriente o altas frecuencias. En el caso de otros electrolitos empleados, aunque no se determinó un poro umbral, cualitativamente se puede comprobar que a medida que aumenta el tamaño del electrolito los microporos tienen una menor actividad electroquímica. A continuación se presentan las conclusiones más importantes relacionadas con cada una de las aplicaciones estudiadas:

El estudio de adsorción de diferentes gases presentes en precombustión (CO₂, N₂ y el H₂), ha permitido evaluar los parámetros que influyen en el confinamiento para poder conseguir una textura porosa óptima que permita la captura selectiva de CO₂. La forma de las isothermas sugiere que las interacciones adsorbato-adsorbente son diferentes para cada uno de los gases, siendo, en todos los casos, la cantidad de CO₂ que admiten los carbones notablemente mayor que la cantidad de N₂ y de H₂ a las presiones que se ha trabajado. La selectividad de la adsorción decrece con la presión total y además, ésta no tiene una fuerte dependencia con el tamaño de poro que poseen los diferentes carbones. A pesar que estos carbones no poseen de las más altas adsorciones de CO₂ por gramo de carbón publicadas, la adsorción por unidad de superficie tanto a bajas presiones (2.5-3.5 $\mu\text{mol m}^{-2}$) como a altas presiones (9-10 $\mu\text{mol m}^{-2}$) es una de las más altas encontradas en la literatura.

De los resultados obtenidos se puede inferir que para la captura de CO₂, en precombustión, los materiales microporosos son los más interesantes ya que la interacción con el CO₂, a menores presiones, es más fuerte que en los materiales con un mayor porcentaje de mesoporosidad. El valor de saturación de CO₂ que se puede almacenar se consigue a presiones donde las cantidades de N₂ y H₂ que se adsorben son muy bajas, pudiendo separar de forma selectiva el CO₂ del N₂ y el H₂ en una mezcla de gases. Por ello, el empleo de los correspondientes xerogeles de carbón activados para abordar el estudio de la adsorción de CO₂, permitirá aumentar considerablemente la captura específica de CO₂ por su mayor superficie microporosa.

Se ha conseguido adsorber óxido de polietileno (PEO) en xerogeles de carbón y de resina que poseen diferentes áreas superficiales, volúmenes y diámetros de poro, siendo mayor la adsorción en las resinas. La fase de polímero se aloja ocupando tanto microporos como los mesoporos y exhibiendo un valor de saturación en masa de aproximadamente el 20% en los xerogeles de carbón y de un 26% en los xerogeles de resina. Los experimentos de adsorción de nitrógeno revelan que la microporosidad desaparece totalmente después de la adsorción PEO. Esto sugiere que las cadenas de PEO bloquean los microporos, impidiendo el acceso de nitrógeno, como resultado de una combinación de ocupación de microporos y la obstrucción de las entradas de microporos. En el caso de los mesoporos, el PEO no los ocupa en su totalidad.

El estudio de la dinámica del PEO en estos soportes, mostraron la supresión total de la cristalización y el ensanchamiento de la transición vítrea. Estos resultados son consecuencia de las limitaciones geométricas impuestas por el tamaño de microporo en lugar de por interacciones específicas polímero de sustrato en las paredes de los mesoporos. Cuanto mayor es la superficie total en el sustrato, mayor es la cantidad de PEO adsorbido y menor es la contribución al cambio de la capacidad calorífica en la transición vítrea (ΔC_p) como consecuencia del confinamiento de las cadenas de polímero en los poros. También se ha observado que el confinamiento de PEO en los microporos y mesoporos del soporte tiene un efecto notable en el comportamiento de cristalización de las cadenas de PEO. En estas condiciones de confinamiento la fase de PEO es principalmente amorfa, mostrando los valores máximos de cristalización de hasta un 1.8% para las muestras que poseen volúmenes de mesoporo mayores. La información vibracional obtenida por dispersión de neutrones de alta resolución muestra la presencia de conformaciones planas en zigzag para el PEO confinado, independientemente de la textura porosa de los materiales.

Empleados como electrodos en dispositivos de tipo supercondensadores simétrico con electrolitos acuosos ($H_2SO_4-H_2O$), estos materiales presentan una capacidad total de la celda de hasta 205 Fg^{-1} . En el caso de los carbones activados, el aumento del área superficial no significó un aumento de la capacidad en la misma proporción, aun así se han llegado a alcanzar capacidades de 270 Fg^{-1} . En líneas generales nuestros materiales son competitivos frente a otros materiales de carbón para electrolitos acuosos ya que tienen energías específicas muy altas en comparación con los valores habituales de los supercondensadores, a la vez que tienen una densidad elevada. La consecuencia más importante de este hecho, en esta aplicación, es que la alta densidad concede a los electrodos una de las capacidades volumétricas más altas que las más altas hasta ahora publicadas.

Ha sido posible la incorporación de un polioxometalato (POM), el ácido fosfomolibdico ($H_3PMO_{12}O_{40}$), en matrices de carbón activado y no activado que poseen características texturales bien diferenciadas. A diferencia de otras aproximaciones exploradas para la funcionalización de carbones con óxidos metálicos, la metodología de introducción de POM en fase acuosa fue mucho más sencilla. La cantidad de POM incorporada fue mayor cuanto mayor fue el nivel de activación de la matriz de carbono original, lo que produce una mayor superficie BET. La incorporación de POM en las matrices de carbono ha supuesto la reducción de la superficie del material de carbón por

la entrada del POM. Al mismo tiempo, la introducción de POM, se tradujo en un aumento importante de la capacidad específica original (25-35%), pero sobre todo un aumento de la capacidad volumétrica (85-150%).

A pesar de la disminución de la capacidad por el empleo de electrolitos orgánicos (tetrafluoroborato de tetraetilamonio en acetonitrilo) y líquidos iónicos (N-metil-N-butil-pirrolidina-Bis((trifluorometil)sulfonil)imida), trabajar con este tipo de electrolitos permitió incrementar la ventana de potencial de trabajo entre 2.5 y 5 veces, respectivamente. Este aumento de la ventana de potencial se tradujo en una mayor densidad de energía ya que ésta depende del cuadrado del potencial de trabajo. Una de las limitaciones de estos carbones para trabajar como supercondensadores con electrolitos orgánicos o líquidos iónicos es la patente reducción de la capacidad con la densidad de corriente. Esto significa que las texturas de las resinas precursoras deben de ser mejoradas.

El empleo de xerogeles de carbón y carbones sintetizados por el método de ópalo inversos como cátodos para baterías apróticas de Li-O₂ permitió determinar el efecto de la arquitectura del electrodo en un medio en el que existen limitaciones importantes en el transporte de oxígeno. Los experimentos electroquímicos confirmaron que la estructura porosa de los carbones tuvo una influencia significativa en la capacidad de descarga específica. Los poros más pequeños favorecen la reversibilidad entre la carga y la descarga debido al confinamiento de los productos de descarga, permitiendo el movimiento de los electrones por todo el volumen del electrodo. Por otro lado los poros grandes contribuyen a obtener una mejora de la capacidad debido a que existe una mejor difusión de oxígeno en el electrodo y además los cuellos de botella que se pudieran formar, como consecuencia de la presencia de este tipo de poros, son más grandes.

Para el sistema electroquímico utilizado se encontró que la estructura de material de carbono más apropiada implica altos volúmenes de poros de diámetros entre 20 y 60 nm. Se observa además, un aumento de la capacidad de descarga (entre un 100 y 125%) cuando la temperatura se eleva desde la temperatura ambiente hasta 60 °C, debido a una disminución de la viscosidad del electrolito empelado. Un nuevo método de análisis ha permitido identificar y cuantificar varios aspectos del proceso de descarga como la deposición en dos dimensiones de los productos de descarga, su espesor, la existencia de un poro umbral que puede contribuir a la capacidad y el espesor de la parte electroquímicamente activa del electrodo. Uno de estos xerogeles de carbón fue probado como cátodo en un prototipo de batería de litio-aire mostrando que tiene mejores prestaciones a nivel de voltaje de descarga que algunos carbones comerciales típicos (Super C65 y BASF). Aunque su ciclabilidad fue pobre en comparación con las baterías tradicionales de litio, ha sido la que mayor número de ciclos de carga y descarga ha soportado antes de dejar de ser operativa en las condiciones de trabajo, alcanzando una de las mayores capacidades con respecto a otros cátodos estudiados como prototipos de batería en el contexto del proyecto LABOHR.

Llegados a este punto, queremos manifestar que la metodología sol-gel para la síntesis de polímeros basados en el resorcinol-formaldehído se encuentra en pleno desarrollo, existiendo problemas abiertos que habrá que abordar en un futuro próximo.

A pesar de que las investigaciones en curso en el campo de los materiales porosos de carbón están principalmente focalizadas en el aumento de superficie para aumentar las prestaciones en diferentes aplicaciones, existen límites en el valor máximo de superficie que se puede alcanzar. El límite aparece cuando se plantea hasta cuanto puede aumentar el valor del área superficial a la vez que se mantiene un material con una densidad razonablemente alta. De forma alternativa, el material de carbón puede ser modificado con elementos distintos del carbono. En la investigación en curso, la mayor parte de los trabajos introducen grupos funcionales en la superficie de los carbones basados en oxígeno y nitrógeno. Sin embargo, existen otros elementos que pueden tener efectos similares como por ejemplo combinaciones de nitrógeno con boro o flúor. Entre todos los elementos utilizados para modificar la superficie del carbón, hasta ahora los grupos funcionales que contienen azufre o fósforo son los que están mostrando resultados más prometedores. La ventaja de utilizar estos elementos como dopantes se debe a que permitirían inducir reacciones pseudocapacitivas en supercondensadores, una captación de CO_2 más selectiva, al mejorar la capacidad de almacenamiento de gas en los microporos, o incluso proveer de puntos de anclaje para soportar catalizadores metálicos.

Las nuevas metodologías en la síntesis sol-gel deben estar enfocadas a la producción de porosidades jerarquizadas que permitan optimizar la conectividad en la red porosa. Una de las aproximaciones que lleva en desarrollo más de 15 años y sigue activa, consiste en el desarrollo de materiales porosos introduciendo macroporos en la estructura original del gel. Una forma de conseguir macroporos es mediante el empleo de moldes que actúan en la estructura como precursores del hueco y al eliminarse dejan un macroporo que está conectado con la estructura meso/microporosa procedente del gel de RF como muestra la figura 5.1.

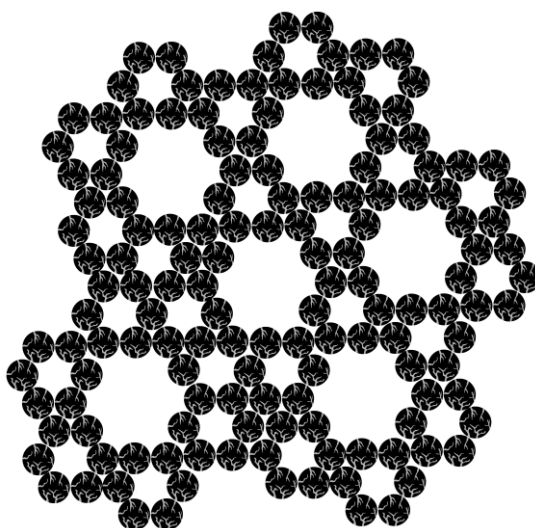


Figura 5.1 Representación 2D de una estructura jerarquizada de tipo granular.

Entre los moldes utilizados se encuentran los “moldes duros” que suelen ser habitualmente sílice o zeolitas cuya eliminación no es sencilla ya que necesitan ser

disueltos tras la síntesis. De forma alternativa se está estudiando el empleo de otro tipo de moldes conocidos como “moldes blandos” que son fácilmente eliminables al desaparecer por descomposición térmica durante la pirolisis. Entre los moldes blandos destacan las moléculas frágiles que forman agregados como son surfactantes o polímeros. Como se mostró en nuestro trabajo, parte de nuestros esfuerzos fueron encaminados a producir macroporosidad con moldes poliméricos de látex en un intento por crear porosidades jerarquizadas que fueran útiles en diferentes aplicaciones (baterías Litio-aire o supercondensadores). Otra metodología, para introducir una porosidad adicional de forma controlada, es la conocida como impronta molecular que está basada en el uso de moléculas como moldes y está ganando importancia en los últimos años.

En el capítulo 2 se discutieron los costes de producción de los carbones a partir de resorcinol. Se estimó que la producción de un gramo de carbón sintético de resorcinol-formaldehído puede ser hasta 100 veces más cara que partiendo de productos naturales como materias primas. Sería interesante sustituir, al menos parcialmente, el resorcinol por algún tipo de polímero natural de forma que se abarataran los costes y estos materiales fueran más interesantes a nivel industrial. La lignina es uno de los productos renovables más utilizados en los últimos años como precursor para la producción de carbón poroso. Este compuesto tan abundante en la naturaleza es un polímero procedente de recursos renovables que está reemplazando a otros precursores que son más caros. En combinación con las resinas fenólicas se podría conseguir un producto barato y que a la vez posea una porosidad y composición química controlada. Actualmente se está desarrollando esta aproximación en nuestro laboratorio.

APÉNDICES

A1 Acrónimos y variables

ACN	Acetonitrilo
TFSI	Bis((trifluorometil)sulfonil)imida
ΔC_p	Cambio de la capacidad calorífica en la transición vítrea (K)
C'	Capacidad real de la celda (F)
C''	Capacidad disipativa de la celda (F)
C_C	Capacidad de la celda (F)
C_e	Capacidad eléctrica (F)
C_{esp}	Capacidad específica del electrodo (F g ⁻¹)
n_m	Capacidad de la monocapa (moles g ⁻¹)
EDLC	Condensador electroquímico de doble capa
σ	Conductividad eléctrica (S cm ⁻¹)
CPGL	Cronopotenciometría galvanostática lineal
d_{BJH}	Diámetro medio BJH (nm)
L_0	Diámetro medio de microporo, modelo Dubinin (nm)
V	Diferencia de potencial (V)
DLS	Dispersión de luz dinámica
E_{max}	Energía máxima almacenada (Wh Kg ⁻¹)
EIS	Espectroscopía de impedancia
Eff (%)	Eficiencia energética de un supercondensador
F	Formaldehído
Z	Impedancia (Ω)
I	Intensidad de corriente
LABOHR	Lithium-Air Batteries with split Oxygen Harvesting and Redox processes
PYR14	N-metil-N-butil-pirrolidina
PEO	Óxido de polietileno
P_{max}	Potencia máxima por unidad de masa (W Kg ⁻¹)
P	Presión (Bar)
$\frac{P}{P_0}$	Presión relativa
ESR	Resistencia equivalente en serie (Ω)
R	Resorcinol
$\frac{R}{C}$	Relación molar resorcinol-hidróxido sódico
S_{BET}	Superficie BET (m ² g ⁻¹)
S_{DUB}	Superficie de Dubinin (m ² g ⁻¹)
S_{mes}	Superficie mesoporosa t-plot (m ² g ⁻¹)
S_{mic}	Superficie microporosa (m ² g ⁻¹)
T	Temperatura absoluta (K)
T_m	Temperatura de fusión (K)
T_g	Temperatura de transición vítrea (K)
TEABF ₄	Tetrafluoroborato de tetraetilamonio

CV	Voltamperometría cíclica
V_{BJH}	Volumen BJH ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)
V_{mic}	Volumen de microporo t-plot ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)
V_{t}	Volumen total de poro, modelo Gurvich ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)
POM	Polioxometalato

A2. Dispersión de luz dinámica (DLS)

La dispersión de luz dinámica o DLS (Dynamic light scattering), también conocida como dispersión de luz quasi-elástica (QELS) o espectroscopia de correlación fotónica (PCS). Es una técnica de dispersión de luz dependiente del tiempo que, al contrario que la dispersión de luz estática, permite estudiar efectos que varían con el tiempo.

La técnica consiste básicamente en utilizar un haz de luz monocromática y analizar las fluctuaciones del espectro de la radiación dispersada en función del tiempo. Las fluctuaciones se deben a que las pequeñas moléculas en disolución experimentan un movimiento browniano como consecuencia de la agitación térmica. Este movimiento browniano hace que la distancia entre de las moléculas y el detector cambie constantemente con el tiempo, de forma que pueden estar acercándose o alejándose del detector en el momento de observación (Fitch, 1997).

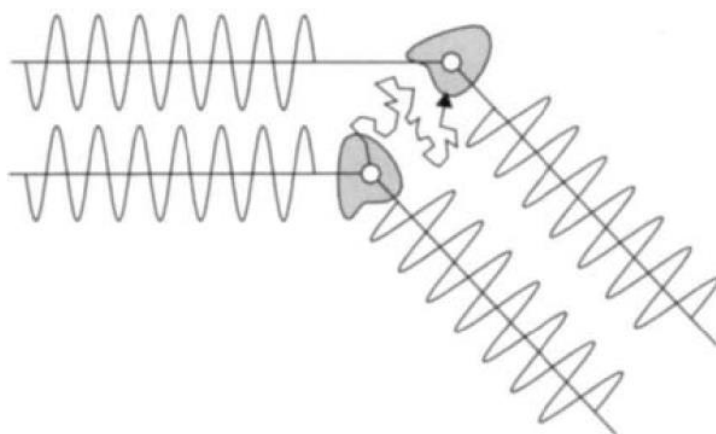


Figura A1. Representación de los patrones de interferencia de dispersión de luz en una partícula. Cuando la partícula está sometida a un movimiento Browniano, las interferencias de la luz dispersada dan lugar a fluctuaciones temporales de la intensidad dispersada.

Aunque las fluctuaciones térmicas y las moléculas de disolvente también pueden dar lugar a un ensanchamiento del espectro de la radiación dispersada, no suponen un problema porque estos efectos se pueden filtrar de la señal de las partículas coloidales, ya que existen diferencias muy grandes en cuanto a la velocidad de la dinámica de las moléculas y las partículas coloidales. La forma de la señal obtenida por la dispersión de luz es la de una lorentziana.

Experimentalmente lo que se hace es contar los fotones y correlacionar las intensidades promedio a varios intervalos de tiempo. Se calcula la intensidad de luz dispersada en función de la frecuencia, ésta a menudo es referida en términos del espectro de potencia. A partir de este espectro de potencia se puede el producto $I(t) \times I(t + \tau)$. En intervalos cortos de tiempo este producto tiene cierto valor ya que la

correlación es alta (no existe un cambio significativo del estado inicial en el que se encontraban las partículas) porque las partículas no han tenido tiempo suficiente para moverse significativamente. A medida que el intervalo de tiempo que se toma es mayor, la correlación empieza a ser menor, lo que significa que tras el transcurso de un período largo de tiempo no hay ninguna correlación entre la intensidad dispersada del estado final y el estado inicial, lo que significa que el producto $I(t) \times I(t + \tau)$ es cero. El decaimiento de este producto tiene un comportamiento exponencial que está relacionado con el movimiento de las partículas, concretamente con el coeficiente de difusión. La forma matemática de la derivada de la función de correlación con el tiempo se expresa como:

$$g(\tau) = 1 + e^{(-2DQ^2\tau)} \quad (\text{A.1})$$

D es el coeficiente de difusión de Fick de las partículas, ω es la frecuencia y Q es el vector de dispersión que tiene relación con la dependencia angular de la luz dispersada. La información del tamaño de partícula depende entonces de la velocidad de decaimiento de las fluctuaciones de las partículas debido a la agitación térmica. De esta forma, fluctuaciones rápidas de partículas pequeñas darán lugar a rápidas caídas así como las fluctuaciones lentas son resultado del movimiento de partículas grandes (Holmberg, 2002).

A partir del estudio de la función de correlación se determina el coeficiente de difusión de las partículas y aplicando la ecuación de Stokes-Einstein (Einstein, 1905) se puede calcular el radio hidrodinámico r_h .

$$r_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta D} \quad (\text{A.2})$$

Siendo k_B la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta y η es la viscosidad dinámica la cual se tomó la del agua para los cálculos. Esta ecuación tiene la limitación de que solo es válida si suponemos que las partículas son esféricas.

A la hora de conocer el coeficiente de difusión en coloides es importante también tener en cuenta que éste depende de la concentración de partículas en disolución ya que el movimiento de una partícula puede estar afectado por las partículas vecinas que están en el mismo entorno. El efecto puede originar efectos electrodinámicos o hidrodinámicos. La forma más fácil de asegurarse que se las medidas son correctas es realizar la medida del diámetro a diferentes concentraciones y extrapolar el valor a concentración cero.

En nuestro caso se trabajó en condiciones de alta dilución y adicionalmente se midió a diferentes diluciones hasta que el diámetro de las partículas fue constante, asegurando que el diámetro es independiente de la concentración.

A3. Adsorción de N₂

La adsorción es de gran importancia tecnológica debido a la versatilidad de los materiales adsorbentes producidos a gran escala, como desecantes, catalizadores o soportes de catalizadores, en relación con a sus potenciales aplicaciones tales como separación de gases, purificación de líquidos o control de la polución (Rouquerol et al., 1999).

Además, la adsorción juega un papel muy importante en algunas reacciones que ocurren en la naturaleza en estado sólido. Otra razón del estudio tan extendido del fenómeno de la adsorción es la posibilidad de caracterizar la superficie y la textura en materiales. En particular, la adsorción de gas se ha convertido en uno de los procedimientos más ampliamente utilizados para determinar el área superficial y la distribución de poros de diversos materiales porosos siendo capaz de medir poros de hasta 4 Å. La mayor limitación de esta técnica es que no es capaz de caracterizar poros mayores de 100-200nm (Rouquerol et al., 1999). Esto significa que es necesario complementar el estudio de la porosidad con otras técnicas como la porosimetría de mercurio que es capaz de detectar macroporos de un tamaño de hasta 360µm (Rouquerol et al., 1999).

A3.1. Introducción

La adsorción consiste en el enriquecimiento de uno o más componentes en la región entre dos fases. Una de estas fases es normalmente un sólido y la otra es un fluido (líquido o gas). En este contexto, se define el adsorbato como la sustancia en la que se enriquece la fase sólida, siendo esta fase sólida en la que ocurre la adsorción el adsorbente. La adsorción tiene ventajas frente a otros procesos de separación como su alto grado de eficacia o las relativamente bajas temperaturas del proceso.

En función de las interacciones que se producen entre el sólido y las moléculas que se adsorben existen dos tipos de adsorción. La fisisorción resulta de la interacción entre el adsorbato y el adsorbente (fuerzas de van der Waals), tratándose de una interacción de largo alcance y débil. Mientras que en el caso de la quimisorción, las interacciones son más fuertes ya que son aquellas responsables de la formación de compuestos químicos, siendo la energía involucrada en este proceso de adsorción comparable a la de una reacción química. Otras diferencias se resumen a continuación:

- La fisisorción es un fenómeno con un bajo grado de especificidad, mientras que la quimisorción depende fuertemente de la reactividad del adsorbente y el adsorbato.

- Las moléculas fisisorbidas mantienen su identidad y tras desorberse vuelven a la fase fluida en su forma original (Atkins, 1994). En la quimisorción, el hecho de que haya una reacción de disociación hace que la molécula pierda su identidad y no se recupere tras la desorción.

- Las moléculas quimosorbidas se adsorben en monocapas ya que están unidas a partes reactivas de la superficie. En el caso de una molécula fisisorbida, las altas presiones relativas a las que el adsorbato está sometido

implica que la adsorción puede darse en multicapas, ya que las moléculas de adsorbato de la monocapa pueden actuar como un centro de adsorción para la siguiente capa (Adamson, 1990).

La cantidad de gas adsorbido por unidad de masa de sólido (n), depende de la presión de equilibrio (P), de la temperatura absoluta (T), y de la naturaleza del sistema gas-sólido.

$$n = f\left(\frac{P}{P_0}, T, \text{adsorbente, adsorbato}\right) \quad (\text{A.3})$$

Para un gas en particular que se encuentre por debajo de su temperatura crítica a una temperatura constante, la cantidad de gas adsorbido n se puede describir en función de la presión de equilibrio relativa (P/P_0). Esta representación de la cantidad adsorbida n frente a la presión de equilibrio relativa (P/P_0) a una temperatura conocida es lo que se conoce como isoterma de adsorción.

Tipos de isothermas de adsorción

La isoterma de adsorción se suele representar gráficamente existiendo seis tipos de isothermas según la forma de la curva (Sing et al., 1985) tal como establece la IUPAC.

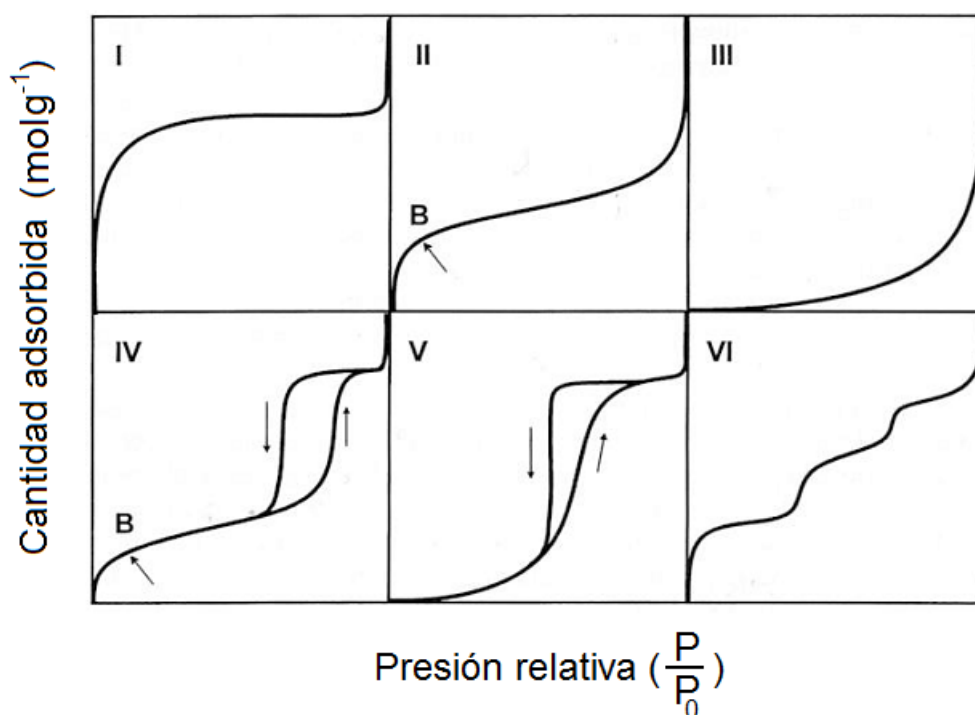


Figura A.2 Tipos de isothermas de fisisorción según la clasificación de la IUPAC.

La figura A.2 muestra esquemáticamente los seis tipos de isothermas de adsorción que se observan experimentalmente. La forma que posee cada tipo de isoterma depende

del mecanismo de adsorción en la superficie y llenado de los poros característicos como se describe brevemente a continuación:

- Tipo I: Comienza con una fuerte subida a bajas presiones relativas hasta que alcanza una meseta adquiriendo en ese punto una forma convexa. La alta adsorción de gas a bajas presiones relativas es característica de materiales con una microporosidad muy desarrollada y la gran meseta tiene relación con la pequeña cantidad de adsorción en multicapa. Una vez que se ha completado todo el volumen de los microporos la isoterma permanece en un valor casi constante sobre un amplio rango de presiones, dando lugar a la citada meseta.

- Tipo II: Posee una forma similar a tipo II con la diferencia de que la subida inicial es significativamente más débil. La forma de esta isoterma está asociada con la adsorción monocapa-multicapa en una superficie abierta que puede ser no porosa o macroporosa. Al igual que en el caso anterior, la parte inicial es convexa, posteriormente la curva sigue una tendencia prácticamente lineal para finalmente tomar una forma cóncava. Indica la formación de una monocapa sobre la que posteriormente se forman más capas a medida que aumenta la presión relativa. Hasta el punto B, se considera que se ha formado la monocapa y comienza a formarse la multicapa.

- Tipo III: Muestra una forma convexa en todo el rango de presión relativa. Esta característica es indicativa de una adsorción débil. La razón de ello es que las interacciones adsorbente-adsorbato son débiles en comparación con las interacciones adsorbato-adsorbato.

- Tipo IV: Esta isoterma es característica de los sólidos mesoporosos. A bajas presiones es parecida a la tipo II ya que tiene el mismo origen de transición monocapa-multicapa. Su rasgo distintivo es la presencia de un bucle de histéresis asociado con el llenado y vaciado de mesoporos por condensación capilar.

Existen cuatro tipos de bucles de histéresis, H1, H2, H3 y H4, en función de la anchura que éstos poseen (fig. A.3). En el bucle de histéresis tipo H1 el ciclo es más angosto y las ramas de adsorción y desorción son prácticamente paralelas entre sí. En contraste, H2 se caracteriza por poseer un bucle más ancho donde las ramas de adsorción y desorción no son paralelas. Este tipo de isothermas son características de materiales mesoporosos. Los bucles tipo H3 y H4 no presentan una meseta a presiones altas, por lo que a veces es difícil determinar la rama de desorción. Los lazos tipo H3 y H4 se obtienen al trabajar con materiales que poseen poros con forma de hendidura, como sucede en algunas arcillas.

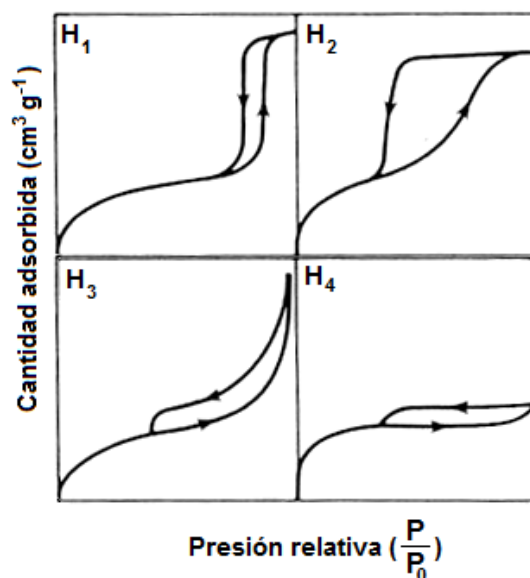


Figura A.3 Clasificación de los distintos tipos de lazos de histéresis según la IUPAC.

- Tipo V: Poseen una forma muy parecida a las tipo III debido a la débil interacción adsorbente-adsorbato. La presencia de un bucle de histéresis está asociada al mecanismo de llenado y vaciado de poros.

- Tipo VI: Es la isoterma menos común de todas y se caracteriza por su forma escalonada. Se la asocia con un proceso de adsorción de moléculas no polares capa a capa en superficies no porosas y altamente homogéneas. La forma del escalón depende de la temperatura y de las características del sistema.

Según la IUPAC, la porosidad es la relación entre el volumen total de poros y el volumen aparente de un material. En función de la accesibilidad de los poros, éstos se clasifican como poros cerrados o poros abiertos. Se denomina poros cerrados, a aquellos que no intervienen en procesos de adsorción ya que se encuentran aislados de la red y por lo tanto solo participan en propiedades como la deformación o la conductividad. Por el contrario, los poros abiertos están totalmente interconectados en la red porosa de forma que están comunicados con la superficie externa de la partícula.

A3.2. Modelos para la interpretación de las isothermas

El área superficial S de un material poroso se define como el área accesible de un sólido por unidad de masa. Ésta se obtienen tras conocer cuantas moléculas, de área efectiva (A_m) conocida, se adsorben en la primera capa por gramo de sólido (n_m) según la ecuación A.4:

$$S(m^2 g^{-1}) = n_m A_m N \cdot 10^{-18} \quad (A.4)$$

Donde N es el número de Avogadro y A_m para el nitrógeno tiene un valor de $0.167nm^2$. El primer modelo utilizado para la interpretación de las isothermas de

fisisorción en sólidos fue el de Langmuir. Este modelo es uno de los más sencillos y está basado en las siguientes suposiciones ideales:

- La molécula de adsorbato se encuentra adsorbida en lugares activos.
- Por cada sitio activo solo hay espacio para una molécula.
- La energía de adsorción es la misma en todos los lugares activos y no existe interacción adsorbato-adsorbato.

El uso de la isoterma de Langmuir está muy generalizado porque es de gran utilidad pudiendo describir isotermas tipo I y algunos procesos que ocurren en superficie abierta. A pesar de ello existen algunas limitaciones que han conducido al desarrollo de otros modelos que permiten describir las isotermas de adsorción para otro tipo de superficies.

Evaluación de la superficie total: Modelo BET

El modelo BET toma su nombre de las iniciales de Brunauer, Emmett y Teller que fueron quienes lo desarrollaron (Brunauer et al., 1935a). Este modelo permite evaluar el mecanismo de adsorción en multicapa (dos o más capas) ignorando las interacciones entre moléculas de adsorbato al igual que el modelo de Langmuir. El modelo considera que la primera capa sigue el modelo de Langmuir y que las moléculas adsorbidas pueden actuar como sitios de adsorción activos para las moléculas de la siguiente capa.

Asumiendo que a la presión de equilibrio P las fracciones de superficie cubierta (θ_1) y sin cubrir (θ_0) permanecen constantes se puede evaluar la tasa de condensación en la primera capa como:

$$a_1 P \theta_0 = b_1 \theta_1 e^{\left(\frac{E_1}{RT}\right)} \quad (A.5)$$

Donde a_1 y b_1 son las constantes de adsorción y desorción para la primera capa, E_1 es la energía de adsorción de la primera capa, R es la constante universal de los gases ideales y T es la temperatura absoluta. Si expresamos esta ecuación de la misma forma para i capas sucesivas la ecuación queda de la forma:

$$a_i P \theta_{i-1} = b_i \theta_i e^{\left(\frac{E_i}{RT}\right)} \quad (A.6)$$

En principio cada capa adsorbida tiene diferentes valores de los parámetros a , b y E ; pero el modelo BET depende de dos suposiciones:

- En la segunda capa y las sucesivas, la energía de adsorción E_i tiene el mismo valor que la energía de licuefacción del adsorbato (E_L).

- El adsorbato condensa sobre la superficie del adsorbente y la multicapa tiene un grosor infinito cuando la presión relativa es 1.

Si la adsorción ocurre en un número n de capas, la cantidad total de sustancia adsorbida sobre la superficie del sólido N en función de n_m se expresa como:

$$\frac{N}{n_m} = \theta_1 + 2\theta_2 + 3\theta_3 + \dots \quad (\text{A.7})$$

Haciendo uso de la serie geométrica, $1 + 2x + 3x^2 + \dots = (1-x)^{-2}$ se llega a:

$$\frac{N}{n_m} = \frac{e^{\left(\frac{E_L}{RT}\right)} P}{(1 - e^{\left(\frac{E_L}{RT}\right)} P)^2} (\theta_0) \quad (\text{A.8})$$

Teniendo en cuenta que:

$$\theta_0 = \frac{1 - e^{\left(\frac{E_L}{RT}\right)} P}{1 + e^{\left(\frac{E_L}{RT}\right)} P - e^{\left(\frac{E_L}{RT}\right)} P} \quad (\text{A.9})$$

Sustituyendo la ecuación A.9 en la ecuación A.8 se tiene:

$$\frac{N}{n_m} = \frac{e^{\left(\frac{E_L}{RT}\right)} P}{(1 - e^{\left(\frac{E_L}{RT}\right)} P)(1 + e^{\left(\frac{E_L}{RT}\right)} P - e^{\left(\frac{E_L}{RT}\right)} P)} \quad (\text{A.10})$$

Finalmente, cuando la presión externa P es igual a la presión de vapor del gas P_0 la condensación de éste ocurre sobre el sólido ($N \rightarrow \infty$) situación equivalente a decir que $1 - e^{\left(\frac{E_L}{RT}\right)} P_0 = 0$. Por tanto, dado que $e^{\left(\frac{E_L}{RT}\right)} = 1/P_0$, la expresión de la isoterma BET expresada en forma lineal queda como:

$$\frac{P}{n(P_0 - P)} = \frac{1}{n_m C} \left(1 + (C-1) \frac{P}{P_0}\right) \quad (\text{A.11})$$

Donde n es la cantidad específica de gas adsorbida en el equilibrio a la presión de equilibrio P , P_0 es la presión de saturación del gas, n_m es la capacidad de la monocapa (a veces expresado como q_m) y C es una constante que está relacionada con la exponencial de la energía molar neta de adsorción ($E_1 - E_L$) y se puede aproximar a:

$$C \approx e^{\frac{E_1 - E_L}{RT}} \quad (\text{A.12})$$

El modelo BET proporciona la ecuación conocida como isoterma BET que permite el cálculo de la capacidad de la monocapa, n_m , a partir de la isoterma experimental. Aplicando la ecuación A.7 en el rango lineal de la representación ($P/P_0 = 0,05-0,25$) se obtiene C y n_m que permite el cálculo de la superficie BET como muestra la ecuación A.13:

$$S_{\text{BET}} = n_m N s \quad (\text{A.13})$$

Donde N es el número de Avogadro y s es la sección eficaz del adsorbato que tiene un valor de 0.162nm^2 para el nitrógeno.

Evaluación de la superficie mesoporosa: Modelo t-plot

La gran ventaja para evaluar la adsorción en multicapas con respecto a la adsorción en monocapas es que la forma de una isoterma de multicapa es menos dependiente de la estructura del adsorbente. Entonces, el grosor t depende fundamentalmente de la presión de equilibrio, que asumiendo un empaquetamiento hexagonal para las moléculas de hidrógeno se define según la ecuación de Harkins y Jura (Lippens et al., 1966)

$$t = \frac{13.99}{\sqrt{0.034 - \log\left(\frac{P}{P_0}\right)}} \quad (\text{A.14})$$

Un modelo empírico muy común que permite evaluar el área mesoporosa es el método t-plot (Lippens et al., 1964) el cual supone que el espesor t de una capa adsorbida solo depende de la presión de equilibrio y toma un valor:

$$t = d' \frac{n}{n_m} \quad (\text{A.15})$$

Donde d' es el grosor efectivo para una monocapa de adsorbato que en el caso del nitrógeno toma un valor de 0.354 nm . Tras transformar la isoterma experimental en el t-plot, se puede reajustar n frente a t que es el grosor de la multicapa en un material no poroso de referencia a una presión relativa dada. Entonces, la superficie externa (S_{mes}) se puede calcular al obtener la pendiente (n/t) de la parte lineal de la representación anterior y el volumen de microporos como la ordenada en el origen de la representación t :

$$S_{mes} = \frac{M}{\rho} \times \frac{n}{t} \quad (A.16)$$

Donde M y ρ la masa molecular y la densidad del nitrógeno a -196°C .

Conociendo S_{mes} , la superficie microporosa S_{mic} correspondiente se obtiene como diferencia de la superficie total obtenida por el modelo BET y a la obtenida por el modelo t-plot. En algunas ocasiones se obtuvieron valores de S_{mic} negativos, esto es debido a que el material no posee una microporosidad significativa por lo tanto se consideró que $S_{BET} = S_{ext}$.

El modelo supone que la adsorción en una monocapa en las paredes de los microporos tiene lugar de la misma forma que en la superficie libre del sólido o en los mesoporos. Por ello, el método no es adecuado para evaluar el llenado de los microporos, de forma que el rango de presiones relativa donde se aplica el modelo se encuentra entre 0.3 y 0.7.

Evaluación de la microporosidad

La obtención de los parámetros de microporosidad también fue llevada a cabo por isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno. En este caso se necesita bajar a presiones relativas más bajas ya que el llenado de los microporos se observa a presiones relativas entre 10^{-7} y 0.05. La razón de ello es que cuando la interacción del poro con el adsorbente es fuerte la adsorción se produce a menores presiones relativas (Polanyi, 1914).

Existen dos mecanismos de llenado de microporos ($d < 2\text{nm}$) en la adsorción. El primero ocurre en microporos pequeños que se produce a presiones relativas muy bajas y está asociado con las interacciones directas entre el adsorbente y el adsorbato. Mientras que si se trata de microporos más grandes, en donde las presiones relativas son mayores, opera un segundo mecanismo en el que el llenado se produce mediante un proceso cooperativo en el que las moléculas de gas ya adsorbidas facilitan la adsorción de otras formando multicapas. (Rouquerol et al., 1999).

Para materiales microporosos la isoterma característica es del tipo I como las que muestran en la figura A.4:

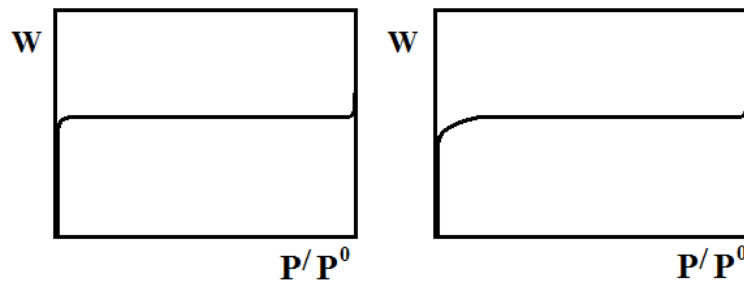


Figura A.4 Isotermas de adsorción de nitrógeno tipo Ia y tipo Ib típica en materiales microporosos, que representa la cantidad adsorbida W en función de la presión relativa.

La característica principal de la isoterma tipo I, tanto para el caso Ia como Ib, es una meseta debido a la ausencia de porosidad para tamaños de poro mayores tras una subida a muy bajas presiones debido a la presencia de microporos.

En esta figura se pueden observar los mecanismos anteriormente descritos. En el primer caso el llenado de microporos se produce a muy bajas presiones relativas dando lugar a la isoterma tipo Ia y en el segundo se produce adsorción en un rango de bajas presiones ligeramente mayor, dando lugar a la isoterma tipo Ib.

Para entender el proceso de adsorción hay que tener en cuenta determinadas variables:

- La estructura del adsorbente.
- La composición de la superficie.
- La forma y el tamaño de poro.
- La polaridad y la polarizabilidad de los centros de interacción.
- El tamaño del adsorbato.
- La temperatura de trabajo.

La cantidad de nitrógeno adsorbido depende de la accesibilidad de los poros y del empaquetamiento de las moléculas (Rouquerol et al., 1999). Para la interpretación de los datos de este tipo de isotermas se han desarrollado modelos empíricos (teoría de Dubinin, Pre-adsorción con nonano), métodos microcalorimétricos o métodos teóricos (teoría del funcional de densidad, método de Horvath-Kawazoe, uso de funciones de energía potencial)

Aunque el modelo BET (basado en la adsorción de gas en multicapas en la superficie del sólido) se usa frecuentemente para la obtención de la superficie mesoporosa, falla para este tipo de poros menores de 2nm. Esto se debe a que el rango de linealidad para la aplicación del modelo BET está siempre restringido a una parte de la isoterma entre presiones relativas de 0.35 y 0.1. En el análisis de los microporos las presiones relativas en las que se mide están por debajo de 0.1 donde el modelo BET no es aplicable

El método t-plot usado en el análisis de isotermas convencionales junto con el modelo BET proporcionan un volumen de microporo que está de acuerdo por el obtenido en la medida de isotermas a bajas presiones relativas. A pesar de ello, estos modelos no permiten obtener de forma fiable un valor de área microporosa ya que asumen que la adsorción en monocapa ocurre de la misma manera en superficies microporosas y mesoporosas.

Para el tratamiento de la microporosidad el modelo más utilizado es el de de Dubinin-Radushkevich (Dubinin et al., 1947). Este modelo es semiempírico ya que asume algunas de las suposiciones que aparecen en otros modelos teóricos como son los principios de la teoría del potencial de Polanyi (Polanyi, 1914).

La ecuación A.17 es la ecuación fundamental de Dubinin-Astakhov la cual es una ecuación general para el estudio de la porosidad:

$$N_a = N_{a0} e^{-\left(\frac{A}{E}\right)^m} \quad (\text{A.17})$$

Donde N_a representa la cantidad adsorbida a una presión relativa P/P_0 , N_{a0} es la cantidad límite de llenado de los microporos, A es el potencial de adsorción de Polanyi cuyo valor es $RT \ln \frac{P}{P_0}$, E es la energía característica de adsorción y m es un número entero ajustable que permite la linealización de las representaciones de Dubinin-Radushkevich. Este exponente m depende de la heterogeneidad superficial para cada sistema adsorbente-adsorbato, siendo más pequeño al aumentar la anchura de los microporos (Hobson et al., 1935).

Esta ecuación surge de la generalización de la teoría original de Dubinin partiendo de la curva característica y asumiendo que ésta no varía con la temperatura. Esta ecuación corrige el problema que existía en la no linealidad al representar $\ln W$ frente a $\ln^2 \frac{P}{p_0}$ en el intervalo de altas presiones.

Normalmente es conveniente reemplazar el valor de N_a por el volumen de microporo $W_0 = N_{a0} V_m^a$, donde V_m^a es el volumen molar en el estado de adsorción a la temperatura dada. Al reemplazar de forma análoga $W = N_a V_m^a$ y aplicando logaritmos neperianos, los datos obtenidos de la isoterma de fisisorción se pueden expresar en forma de una curva característica que está regida por una ecuación en términos de llenado parcial W/W_0 , donde W_0 es el volumen total de microporo.

$$\ln W = \ln W_0 - \left(\frac{A}{E}\right)^m \quad (\text{A.18})$$

Aunque debido a desviaciones de la linealidad en algunos materiales se usa la ecuación A.18 (donde m puede tomar valores entre 2 y 6) que es más general (Centeno et al., 2010), en nuestro caso se toma un valor m igual a 2 debido a que se trabajó con el modelo de Dubinin-Radushkevich.

La energía característica del sistema E , depende del adsorbente y del adsorbato. La dependencia de E con el gas que se adsorbe se refleja en el parámetro β de la siguiente manera de manera:

$$E = E_0 \beta \quad (\text{A.19})$$

De tal forma que E_0 es la energía característica que tiene relación con la interacción adsorbente adsorbato y β es un coeficiente que depende del gas que se está adsorbiendo que por convenio para el benceno toma como valor 1. Los valores de β para diferentes gases están tabulados (Wood, 1992) y en el caso del nitrógeno el valor es de 0.34. Sustituyendo $n = 2$ y $E = \beta E_0$, y teniendo en cuenta los valores de A y de β para el nitrógeno la ecuación A.19 queda de la forma:

$$\ln W = \ln W_0 - \frac{3.55}{E_0^2} \left(\ln \frac{P}{P_0} \right)^2 \quad (\text{A.20})$$

Donde el factor $3.55 \text{ kJ}^2 \text{ mol}^{-2}$ es la constante que surge del cálculo de A y β . Del ajuste lineal se obtiene el valor de W_0 ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$) y E_0 (kJ mol^{-1}) que son la ordenada en el origen y la pendiente. Por otra parte, considerando que los microporos tienen una geometría tipo rendija, la linealidad de la ecuación de Dubinin permite obtener su tamaño promedio (L_0) a través de la siguiente expresión (Stoeckli. et al., 2001).

$$L_0 = \frac{10.8}{E_0 - 11.4} \quad (\text{A.21})$$

Esta ecuación es una de las ecuaciones empíricas más empleadas obtenida mediante el estudio de una amplia variedad de carbones activados microporosos de diferente origen. Esta ecuación proporciona una medida adecuada para el tamaño de los microporos si las dimensiones de éstos se encuentra dentro del rango $0.5 < L_0 < 1.5\text{-}1.8 \text{ nm}$.

Para calcular el área de Dubinin se supone que los microporos tienen forma de hendiduras abiertas donde penetra el gas por lo que el área sería aproximadamente (Stoeckli et al., 2002):

$$S_{Dub} = \frac{2000 W_0}{L_0} \quad (\text{A.22})$$

El modelo de Dubinin se va a emplear en la zona de los microporos donde los valores de p/p_0 son menores de 0.01, ya que este modelo está limitado a la zona de bajas presiones que corresponde a la zona de llenado de microporos.

Una observación de las isothermas obtenidas permite decidir qué tipo de isoterma se tiene y por lo tanto cual es el modelo más adecuado para el tratamiento de los datos. Por lo cual la suma del área obtenida por este modelo y el área externa obtenida anteriormente (t-plot) permite obtener un valor de la superficie total alternativo que se puede comparar con el valor que se obtiene mediante el cálculo del modelo BET. Como los parámetros resultantes de los modelos que analizan las isothermas están condicionados por las aproximaciones inherentes a los mismos, son útiles al realizar la comparación con materiales que tienen similares orígenes y texturas.

Cálculo de la distribución de poros: Modelos BJH y modelos DFT

Modelo BJH

Uno de los primeros análisis formales que permitieron establecer una relación entre las isothermas de desorción de nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido, la distribución de volumen de poro y el área con respecto al radio de poro fue desarrollado

por Barrett, Joyner y Halenda (Elliott et al., 1951). El método conocido como BJH asume que el equilibrio entre la fase gaseosa y la fase desorbida está determinada por dos mecanismos: El primero consiste en la adsorción física en las paredes del poro seguido de la condensación capilar en lo que se conoce como volumen capilar interior (Outlon, 1948).

Los resultados que se obtienen del análisis proporcionan una relación entre el grosor de la capa fisisorbida y la presión relativa utilizando la ecuación de Kelvin, que relaciona la presión de vapor con el radio capilar. Éste método matemático es el más popular de los métodos clásicos basados en la aplicación de la ecuación de Kelvin que permite definir la relación entre el volumen capilar condensado y la presión relativa. El uso de este modelo está sujeto a las siguientes consideraciones:

- La ecuación de Kelvin se puede aplicar sobre todo el rango de los mesoporos.
- Los mesoporos son rígidos y tienen una forma cilíndrica.
- Se supone un menisco semiesférico con un ángulo de contacto igual a cero.

La mayor limitación del modelo es que no es apto para obtener distribuciones de mesoporos entre 3 y 15nm ya que la ecuación de Kelvin es menos fiable para poros pequeños que para poros grandes. La razón de ello es que la tensión superficial de un menisco muy pequeño aumenta al disminuir el radio capilar. Aumentar la tensión superficial tiene el efecto de desplazar las distribuciones de poros a mayores diámetros subestimando el tamaño medio de poro (Gelb et al., 1998). Además existen desviaciones significativas al suponer una forma cilíndrica de poro que se hacen más importantes a medida que el poro aumenta, de tal forma que los poros de 5nm son demasiado pequeños para que su caracterización sea fiable (Gelb et al., 1998). Por ello se ha utilizado alternativamente otro modelo para analizar las distribuciones de poros y utilizar ambos de forma comparativa.

Teoría del funcional de la densidad (DFT)

Los métodos convencionales para caracterizar la porosidad por adsorción de gas como el método BET (Brunauer et al., 1935) o el BJH (Elliott et al., 1951) fallan debido a que los modelos llevan implícitos en una morfología de poro determinada y no permiten predecir el tamaño de poro de forma fiable. La necesidad de métodos teóricos capaces de distinguir entre diferentes morfologías de poros que permitan realizar un análisis más adecuado de la porosidad en estos materiales, llevó al desarrollo de la teoría del funcional de densidad (DFT) para fluidos confinados. La ventaja del modelo frente al modelo BJH es que permite evaluar distribuciones con poros en un rango muy amplio. Basados en esta teoría se han desarrollado métodos para calcular la distribución de poros en materiales micro, meso y macroporosos a partir de las ramas de adsorción o desorción (Ravikovitch et al., 2001), tan solo con establecer una geometría de poro determinada. Uno de los mayores logros de la DFT, unida a estudios mecanocuánticos, fue la descripción de la adsorción y la condensación capilar en poros que permitió entender el origen de los ciclos de histéresis (Evans et al., 1986).

Este método proporciona una aproximación más razonable y versátil para el cálculo de la estructura de poros comparado con los métodos anteriormente citados, basados en suposiciones cuestionables como que la ecuación de Kelvin es válida en todo el rango de porosidad. La teoría DFT es más consistente porque permite describir todo el rango de presiones relativas con tan solo conocer la estructura de los poros y el potencial de interacción con el sustrato. Esto no les sucede a las otras aproximaciones que se habían formulado hasta la aparición de la DFT

El método permite un tratamiento más riguroso ya que está basado en principios mecánico estadísticos fundamentales y en el uso de la simulación numérica. La teoría DFT permite el cálculo del perfil de densidad de equilibrio de un fluido ($\rho_f(\vec{r})$) adsorbido en la superficie y en las paredes de los poros de forma que se puede obtener la isoterma de adsorción, la energía de adsorción y otros parámetros termodinámicos. El inconveniente de este método es que es necesario conocer exactamente tanto las funciones potenciales que gobiernan la interacción sólido-fluido y fluido-sólido como la posición de los centros de fuerza en la estructura del sólido. Aunque inicialmente se desarrolló para geometrías tipo hendidura en carbones activados (teoría del funcional de densidad no local, NLDFT), esta herramienta actualmente incorpora multitud de geometrías de poro (Landers et al., 2013).

El experimento de adsorción modelado se lleva a cabo considerando que las partículas de adsorbato confinadas en un volumen fijado están en contacto con una pared de adsorbente, que a su vez es considerado inerte y no deformable. Las interacciones adsorbato-adsorbente dan lugar a un potencial externo efectivo, $U_{\text{ext}}(r)$, espacialmente distribuido. Esto significa que la distribución en equilibrio del adsorbato en los poros corresponde a un mínimo de energía funcional libre de Helmholtz conocido como gran funcional de potencial Ω_f . La minimización del gran potencial Ω_f del fluido confinado en el poro y sujeto al potencial externo U_{ext} , permite obtener el perfil de densidad local del fluido confinado en las paredes del poro, $\rho_f(r)$.

$$\Omega_f[\rho_f(\vec{r})] = F_f[\rho_f(\vec{r})] - \int d\vec{r} \rho_f(\vec{r}) [u_f + U_{\text{ext}}(\vec{r})] \quad (\text{A.23})$$

Donde \vec{r} es el vector de posición dentro del poro, μ_f es el potencial del fluido y F_f es la energía libre de Helmholtz del fluido compuesta por la suma del factor ideal F_{id} , un término de repulsión de esferas duras (F_{ex}) y un término atractivo:

$$F_f[\rho_f(\vec{r})] = F_{\text{id}}[\rho_f(\vec{r})] + F_{\text{ex}}[\rho_f(\vec{r})] + \frac{1}{2} \iint d\vec{r} d\vec{r}' \rho_f(\vec{r}) \rho_f(\vec{r}') u_{ff}(|\vec{r} - \vec{r}'|) \quad (\text{A.24})$$

Donde u_{ff} es el potencial de atracción fluido-fluido. Expresando la energía libre de un fluido, como es el nitrógeno, sobre un material poroso como un perfil en función de la densidad $\rho(\vec{r})$ y minimizando el gran potencial Ω_f se puede determinar $\rho(\vec{r})$. Por lo cual, la integral de $\rho(\vec{r})$, restando lo que corresponde a la cantidad de adsorbato que habría en ausencia de la fuerza generada por las paredes del material (perfil de densidad del gas, $\rho_0(\vec{r})$), permite obtener la cantidad adsorbida Q_{ads} para cada presión relativa.

Repitiendo la integración de área bajo la curva de cada perfil obtenido para cada valor de presión a lo largo de todo el rango de presiones, se obtiene la isoterma de adsorción. Representando gráficamente el comportamiento que describe la minimización de Ω_f , se obtiene el perfil de densidad de equilibrio en función de la distancia normal $\rho(z_n)$. De esta manera se obtienen las densidades como una función de la distancia normal, z_n del centro de masas del adsorbato respecto a la superficie del adsorbente, quedando la siguiente ecuación (Olivier, 1995).

$$Q_{\text{ads}} = \int (\rho_f(z_n) - \rho_{f0}(z_n)) dz_n \quad (\text{A.25})$$

Como el problema real es demasiado complejo, éste se reduce para el uso de fluidos de moléculas pequeñas y esféricas en sólidos con una superficie rígida sin grupos funcionales y sin defectos, teniendo que tener poros con una geometría uniforme muy definida.

A4 Medidas Eléctricas – Conductividad de los xerogeles de carbón

Conocer la resistividad ρ de un dispositivo es importante porque tiene una influencia en parámetros como la resistencia en serie de un dispositivo eléctrico, la capacidad o el voltaje umbral de trabajo. De forma genérica, la resistividad depende tanto de las densidades de electrones libres y huecos (n y p) como de la movilidad de electrones y huecos (μ_n y μ_p) según la relación:

$$\rho = \frac{1}{q(n\mu_n + p\mu_p)} \quad (\text{A.26})$$

Donde q es la carga de los transportadores de carga (electrones libres y huecos). Las densidades y movilidades de los transportadores de carga q no son conocidas y se determinan por técnicas de contacto permanente o contacto temporal como son el método de dos puntas y de cuatro puntas (Schroder et al., 2006).

Aunque las medidas de resistividad en dos puntas resultan más sencillas de llevar a cabo (tan solo hay que manipular dos puntas), la interpretación de los datos medidos es más complicada. Considerando un montaje de dos puntas (fig. A.5).

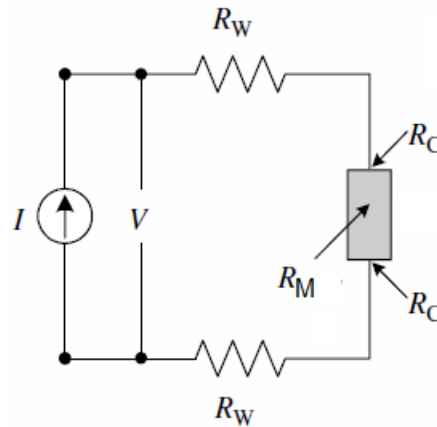


Figura A.5 Representación de un circuito de medida en dos puntas.

Cada contacto actúa como punta de corriente y de voltaje de forma que la resistencia total de la muestra medida (R_T) es:

$$R_T = \frac{V}{I} = 2R_W + 2R_C + R_M \quad (\text{A.27})$$

Donde R_W es la resistencia de los cables, R_C es la resistencia de contacto y R_M es la resistencia de la muestra estudiada. Utilizando el montaje de dos puntas no es posible determinar la resistencia de la muestra excepto si R_M es mucho mayor que R_W y R_C .

El método de cuatro puntas es utilizado habitualmente para medir la resistencia de materiales semiconductores ya que es una medida absoluta que permite conocer la resistividad del material sin necesidad de hacer calibraciones estándar. Este método permite obtener R_M por el hecho de que el voltaje es medido en dos contactos adicionales.

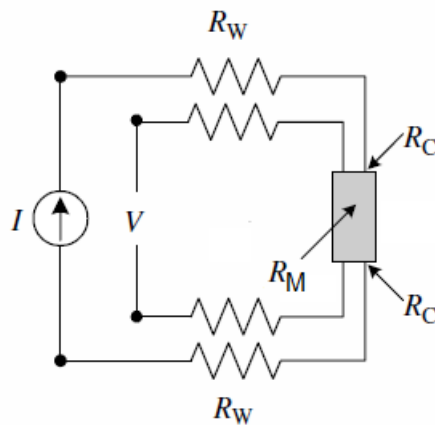


Figura A.6 Representación de un circuito de medida en cuatro puntas.

Aunque el circuito contiene a las resistencias R_W y R_C también, la corriente que fluye a través del circuito es muy baja debido a la alta resistencia de entrada del voltímetro. Esto se traduce en que las caídas de tensión a través de R_W y R_C son despreciables y la tensión medida es esencialmente la caída de tensión por el paso de corriente en la muestra (fig. A.7).

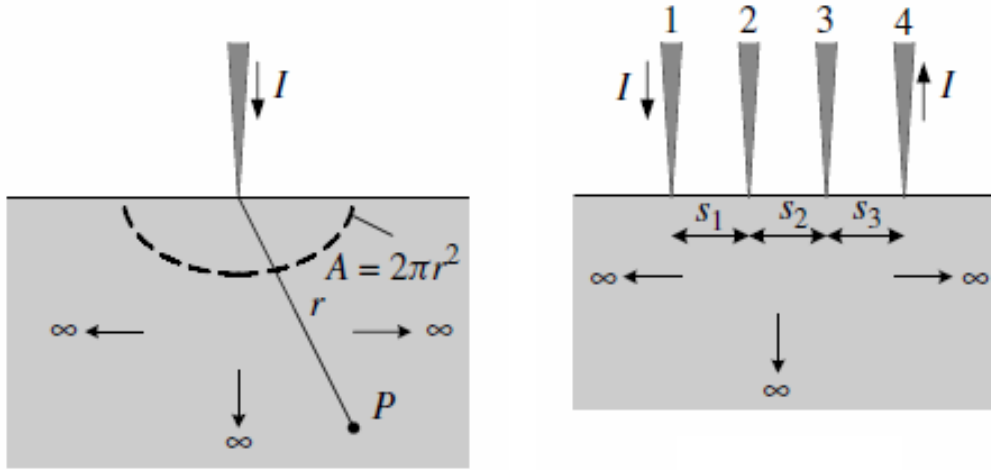


Figura A.7 Flujo de corriente y medida de voltaje en una punta (izquierda) y cuatro puntas (derecha)

Para obtener la expresión de la resistividad se toma como valor del campo eléctrico E que está relacionado con la resistividad ρ , la densidad de corriente J y el voltaje por V :

$$E = J\rho = -\frac{dV}{dr} \quad (\text{A.28})$$

Donde J para la geometría que muestra la figura A.7 toma un valor de:

$$J = \frac{I}{2\pi r^2} \quad (\text{A.29})$$

Entonces, el voltaje V en el punto P a una distancia r de la punta será:

$$\int_0^r dV = \int_0^r J\rho dr = -\frac{I\rho}{2\pi} \int_0^r \frac{dr}{r^2} \rightarrow V = \frac{I\rho}{2\pi r} \quad (\text{A.30})$$

Realizando el cálculo utilizando las distancias s (figura A.7 derecha) de las puntas 2 y 3 se llega a la expresión de la resistividad:

$$\rho = \frac{2\pi}{\left(\frac{1}{s_1} - \frac{1}{(s_1 + s_2)} - \frac{1}{(s_1 + s_2)} + \frac{1}{s_3}\right)} \frac{V}{I} \quad (\text{A.31})$$

Normalmente en el método de cuatro puntas, las puntas están equiespaciadas en un valor s , por lo que la expresión A.31 queda de la forma final:

$$\rho = 2\pi s \frac{V}{I} \quad (\text{A.32})$$

Esta fórmula solo se puede utilizar cuando se tienen muestras de extensión semi-infinita, es decir, donde el diámetro de la muestra es mucho mayor que s y su grosor es mucho menor que s . En el caso de que se midan muestras finitas, se debe usar un factor de corrección F quedando la fórmula general para un material arbitrario (Schroder, 2006).

$$\rho = 2\pi s F \frac{V}{I} \quad (\text{A.34})$$

Este factor F es un producto de factores que corrigen, la localización de las puntas cerca de los márgenes de la muestra, el grosor de la muestra, el diámetro, la localización de la punta en la muestra y la temperatura. Depende de tres factores a su vez.

$$F = F_1 F_2 F_3 \quad (\text{A.35})$$

Donde F_1 es el factor que considera el grosor, así como F_2 tienen en cuenta las dimensiones laterales y F_3 el emplazamiento de la punta. Utilizando electrodos muy finos y de un diámetro suficientemente grande, estos factores se reducen a la unidad como se describe a continuación. Debido a que las muestras no son infinitamente finas, se necesita corregir la resistividad con el factor F_1 . Cuando las muestras medidas poseen un grosor del orden de la separación de las puntas, el factor F_1 se puede expresar como:

$$F_1 = \frac{t}{s 2 \ln(2)} \quad (\text{A.36})$$

Donde t es el grosor de la muestra medida que necesariamente tiene que tener un valor pequeño y cercano a s para poder aplicar A.35. Las medidas de cuatro puntas están sujetas además a un factor de corrección F_2 relacionados con el tamaño de la muestra. Cuando las muestras tienen forma circular, como fue en el caso de nuestros electrodos, el factor de corrección F_2 se puede expresar de la siguiente forma:

$$F_2 = \frac{\ln(2)}{\frac{(\frac{D}{s})^2 + 3}{\ln(2) + \ln(\frac{s}{(\frac{D}{s})^2 - 3})}} \quad (\text{A.37})$$

Donde D es el diámetro de la muestra medida. Para hacer que este factor tenga como valor la unidad, el diámetro de la muestra (D) tiene que ser mucho mayor que la separación entre puntas (s). A partir de $D > 40s$ ya se considera que F_2 no afecta a resistividad. Finalmente el factor F_3 se reduce a la unidad cuando la distancia de la punta hasta el límite de la muestra medida es al menos tres o cuatro veces la separación entre puntas.

A5. Definiciones físicas básicas y técnicas de caracterización electroquímica en los dispositivos de almacenamiento de energía

La variedad de aplicaciones de los supercondensadores ha creado la necesidad de tener una mejor comprensión tanto de la física de los procesos en los que estos dispositivos están involucrados como del tipo de técnicas empleadas para la adecuada medición de sus propiedades electroquímicas. Estas propiedades pueden variar en función de las condiciones de operación, (frecuencia, temperatura, intensidad de corriente de trabajo, arquitectura del condensador) en las que son empleados (Conte et al., 2010). Aunque hace tiempo que se han establecido estándares internacionales para la medida de las propiedades de los supercondensadores (IEC, 2006), estos estándares se refieren a supercondensadores empleados en aplicaciones como dispositivos electrónicos de pequeño tamaño y solo consideran los supercondensadores de doble capa. Por ello se han desarrollado alternativamente procedimientos de medida para responder a la necesidades de las aplicaciones automovilísticas (EUCAR, 2003).

A5.1. Definiciones de las magnitudes físicas en supercondensadores

Un supercondensador ideal se puede representar con su circuito equivalente de primer orden como el que muestra la figura A.8 (Conway, 1999).

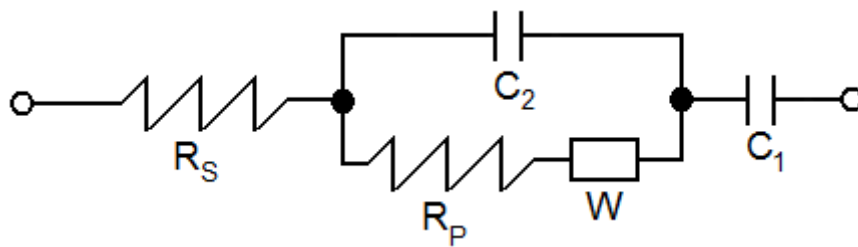


Figura A.8 Circuito equivalente de primer orden de un supercondensador electroquímico.

Este circuito está compuesto por cinco elementos ideales que incluyen un condensador C_1 , una resistencia en serie R_s (ESR) relacionada con las pérdidas de potencia en la carga-descarga, una resistencia en paralelo R_p , un warburg W y un condensador C_2 , que se encuentra en paralelo con el warburg. Como la capacidad de este condensador C_2 en paralelo al warburg es entre 4 y 5 órdenes de magnitud (10-100 μF) menor que la capacidad de C_1 (García-Gómez et al., 2010) solo se considera la capacidad de éste último.

Los parámetros básicos de funcionamiento de un supercondensador que es necesario conocer para una aplicación determinada son: capacidad, ESR y ciclo de vida. Otro tipo de características como la potencia máxima, energía específica y eficiencia también son importantes a pesar de estar más relacionadas con aplicaciones de media-alta potencia.

Capacidad electroquímica

La capacidad eléctrica (C_e), también conocida como capacitancia, es una propiedad intrínseca que está relacionada con la cantidad de carga efectiva (Q) almacenada en un condensador para una determinada diferencia de potencial (V), de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$C_e = \frac{Q}{V} \quad (\text{A.38})$$

Donde C_e se mide en faradios, Q en culombios y V en voltios. En función de la arquitectura de la celda y de la técnica empleada esta magnitud se puede calcular de diferentes maneras como se describirá más adelante en el apartado de las técnicas de caracterización electroquímica.

Resistencia equivalente en serie ESR

La resistencia equivalente en serie no es otra cosa que el elemento R_s en el circuito equivalente de primer orden que se muestra en la figura A.7. La ESR corresponde a la resistencia óhmica asociada con la caída de voltaje en la descarga de un condensador debida al cambio de polarización. Esta resistencia no depende del voltaje al cual el supercondensador es cargado o descargado. Aunque se han aplicado hasta la fecha diferentes métodos para la medida de esta resistencia, una de las formas más comunes para su medición está basada en la variación del voltaje debido a un cambio repentino en la corriente medida. De esta forma ESR se calcula como:

$$ESR = \frac{V_f - V_i}{I} \quad (\text{A.39})$$

Donde ESR es la resistencia óhmica del supercondensador cuando el voltaje de un supercondensador varía de V_i a V_f debido a una rápida variación de corriente I .

Ciclo de vida

Siempre se ha pensado que un supercondensador no muestra un deterioro significativo en largos períodos de tiempo tras haber sufrido cientos de miles de ciclos de carga-descarga, ya que en procesos de almacenamiento por doble capa no hay una reacción química implicada. Sin embargo; existe un cierto desgaste de estos dispositivos especialmente si hay involucrados procesos faradaicos en el almacenamiento de carga. Esta degradación de la celda electroquímica se suele traducir en el deterioro de algunas de sus prestaciones como puede ser una disminución de la capacidad eléctrica o un aumento de la ESR.

Los procedimientos para evaluar el ciclo de vida, están basados habitualmente en la carga y descarga del supercondensador a una corriente constante y en una ventana de voltaje determinado. El procedimiento consiste en evaluar periódicamente como varían la capacidad electroquímica y la resistencia equivalente en serie (ESR) tras un número determinado de ciclos completos de carga y descarga. Se considera que un condensador ha superado su vida útil cuando la capacidad se reduce entre un 20 y un 30% con respecto a la inicial (EUCAR, 2003).

Potencia máxima

Una de las propiedades características que dan mayor valor a los supercondensadores como dispositivos de almacenamiento de carga es la alta potencia específica que poseen. Una forma común para calcular la potencia máxima de un condensador está basada en el concepto de máxima transferencia de potencia suponiendo considerando el circuito equivalente de la figura A.7. Bajo esta premisa, la potencia máxima, en función de la masa de electrodo, que puede suministrar el supercondensador se puede expresar como:

$$P_{\max} = \frac{V^2}{4ESRm_T} \quad (\text{A.40})$$

Donde P_{\max} es la potencia máxima por unidad de masa expresada en W Kg^{-1} , V es el voltaje de la celda en V , m_T es la masa total del material activo de ambos electrodos en Kg y ESR es la resistencia en serie equivalente en Ω . Esta ecuación es aproximada ya que tan solo el 50% de la potencia se transfiere de forma eficiente debido a que torno a la mitad de la energía almacenada en el supercondensador se disipa en forma de calor.

Energía específica

En un supercondensador ideal la máxima energía almacenada E_{\max} , medida en Wh Kg⁻¹, se expresa como:

$$E_{\max} = \frac{1}{2} C_{\text{esp}} V^2 \quad (\text{A.41})$$

Donde C_{esp} es la capacidad electroquímica específica y V es el voltaje máximo operativo de la celda. En la práctica esta energía nunca se alcanza ya que no es posible descargar la celda completamente.

Eficiencia energética

La eficiencia energética en tanto por ciento se define como la relación entre la energía suministrada por un supercondensador en la descarga frente a la energía que previamente se le ha suministrado durante la carga. Expresando esta energía en función de la carga la expresión queda como:

$$\text{Eff}(\%) = 100 \frac{Q_d}{Q_c} \quad (\text{A.42})$$

Donde Q_d es la carga que suministra el supercondensador en la descarga y Q_c es la carga almacenada en el proceso de carga. En función de la técnica empleada en la caracterización electroquímica se puede evaluar la eficiencia en función de otras magnitudes.

A5.2. Técnicas de caracterización electroquímica

Debido a la formación de una doble capa en los electrodos como se describirá más adelante (A.5.3), la celda completa puede tratarse como un único supercondensador de capacidad C_c equivalente a dos condensadores en serie con capacidades C_1 y C_2 . Esta capacidad de la celda formada por dos condensadores en serie viene dada por la ecuación A.43.

$$\frac{1}{C_c} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad (\text{A.43})$$

Esto significa que la capacidad total esté determinada por el electrodo de menor capacidad. Por ello la cantidad de material activo en cada electrodo se suele ajustar para que C_1 y C_2 tengan un mismo valor C_{esp} (en función de la masa de electrodo m) de forma que la ecuación quede de la siguiente forma:

$$C_{esp} = \frac{2C_c}{m} \quad (A.44)$$

Para la determinación de la capacidad C_c de la celda se utilizaron diferentes técnicas cuyos fundamentos se describen a continuación.

Cronopotenciometría galvanostática lineal (CPGL)

La cronopotenciometría galvanostática es una técnica electroquímica que consiste en la medida del potencial de un sistema en función del tiempo aplicando una intensidad de corriente constante. Esta técnica proporciona ciclos de carga-descarga que permite obtener la capacidad midiendo el tiempo de descarga.

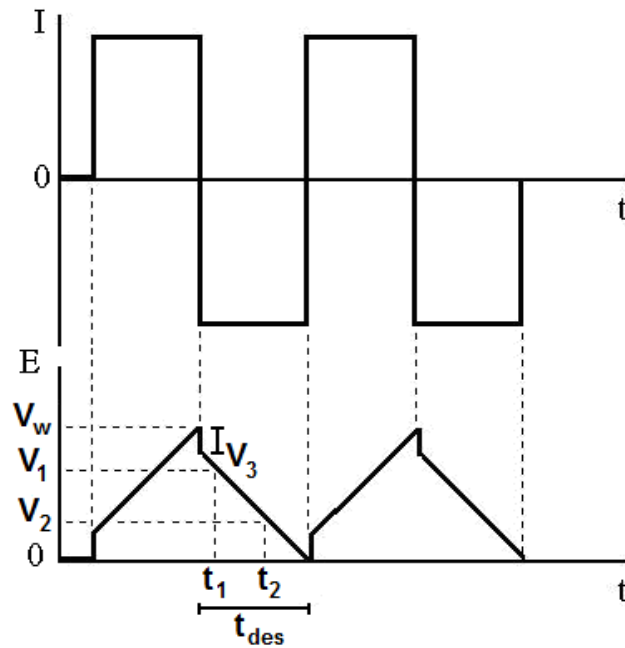


Figura A.9 Comparación entre el programa de intensidad que se aplica en la potenciometría (arriba) y una curva típica de carga y descarga en un supercondensador (abajo).

En esta figura V_w es el voltaje máximo de trabajo, t_{des} es el tiempo necesario para que se produzca la completa descarga de la celda a una intensidad I y V_3 es la caída de potencial asociada a la ESR. Según la figura A.9, la capacidad de la celda C_c se puede obtener calculando la pendiente en la descarga según la siguiente ecuación:

$$C_c = \frac{Q}{\Delta V} = \frac{I(t_2 - t_1)}{V_1 - V_2} \quad (A.45)$$

Donde I es la intensidad de trabajo fijada. Este método está basado en la suposición de que el comportamiento en toda la descarga es lineal. Cuando esto no se cumple por la

existencia de otros fenómenos de almacenamiento de carga adicionales a la doble capa (reacciones redox), en la ecuación A.45 se toma It_{des} como la carga total suministrada en la descarga y la diferencia de voltaje como la resta de V_w menos V_3 . Para poder medir con precisión en este caso, el voltaje de descarga ha de ser menor del 60% del voltaje máximo V_w .

La caída óhmica V_3 debida al cambio de polarización está relacionada con la resistencia equivalente en serie (ESR) según:

$$ESR = \frac{V_3}{2I} \quad (\text{A.46})$$

La ESR está compuesta por la contribución electrónica, que es intrínseca del material, y la contribución iónica, que está asociada al transporte de los iones en los poros y en la disolución electrolítica. Debido a que la resistividad de los colectores de corriente de grafito y los electrodos es baja, la ESR es consecuencia principalmente de la resistencia del electrolito y de la resistencia de contacto entre el colector de corriente y el electrodo.

Voltametría cíclica (CV)

La voltametría cíclica o ciclovoltametría es una de las técnicas más comúnmente empleadas para determinación tanto de fenómenos de doble capa eléctrica como de procesos redox pseudocapacitivos. La técnica consiste en variar el potencial de un electrodo controlando el barrido en voltaje de forma cíclica.

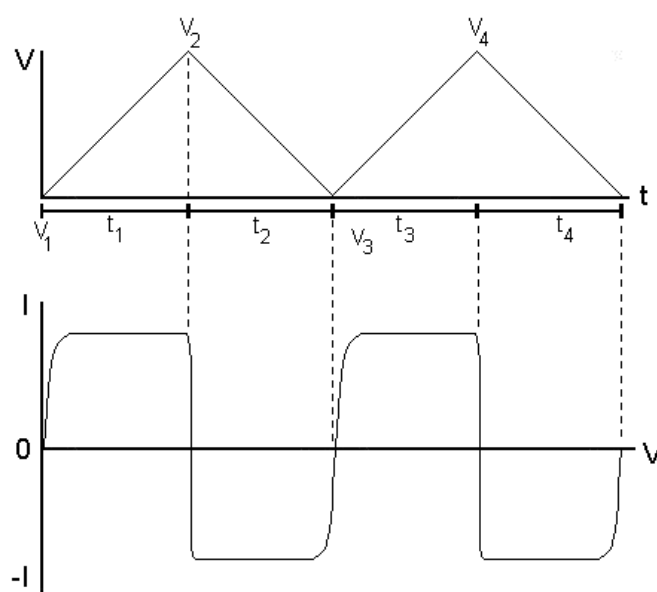


Figura A.10 Comparación del programa que se aplica en la voltamperometría (arriba) y la respuesta que da el electrodo (abajo).

En un material capacitivo de doble capa como se muestra la figura, la forma de la medida es rectangular ya que no acumulan carga a un potencial determinado por una reacción redox, sino que lo acumulan en todo el rango de voltaje. De esta forma al cambiar la polarización, la corriente pasa rápidamente a tomar un valor de signo opuesto. A partir de la integración de la curva se puede obtener la capacidad de la celda como:

$$C_c = \frac{\int IdV}{2v\Delta V} \quad (\text{A.47})$$

Donde $\int IdV$ es el valor de la integral en AV, ΔV es el rango de integración de la integral y v es la velocidad de barrido en $V s^{-1}$.

Espectroscopía de impedancia (EIS)

Esta técnica consiste en someter a la celda a corriente alterna fijando una amplitud de voltaje V_m de forma que se obtiene el ángulo ϕ y el módulo de la impedancia a diferentes frecuencias:

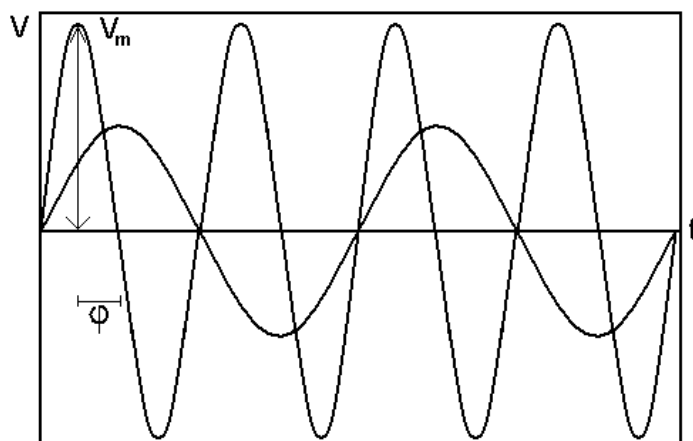


Figura A.11 Forma de dos ondas de corriente alterna, de distinta frecuencia que se aplican a la celda de medida.

Como la impedancia Z que se mide consta de una parte real Z'' y una parte imaginaria Z' al tratarse de corriente alterna, hay que descomponer cada una de las partes como las proyecciones sobre los ejes.

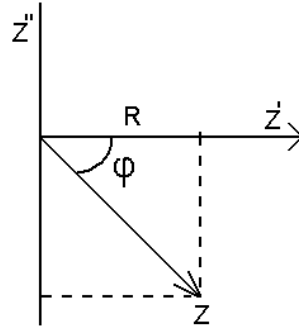


Figura A.12 Descomposición de la impedancia en la parte real, $Z' = Z \cos(\phi)$, y la parte imaginaria, $Z'' = Z \sin(\phi)$.

Tras obtener la parte real y la parte imaginaria se calcula la capacidad real C (ec. A.48a) y la capacidad disipativa C'' (A.48b).

$$C' = \frac{-Z''}{\omega(Z'^2 + Z''^2)} \quad (\text{A.48a})$$

$$C'' = \frac{Z'}{\omega(Z'^2 + Z''^2)} \quad (\text{A.48b})$$

Donde ω es la frecuencia angular en radianes.

Además de calcular estos parámetros a diferentes frecuencias, la técnica permite obtener el diagrama de Nyquist que consiste básicamente en la representación de la impedancia imaginaria cambiada de signo $-Z''$, frente a la parte real de la impedancia Z' (Fig. A.13).

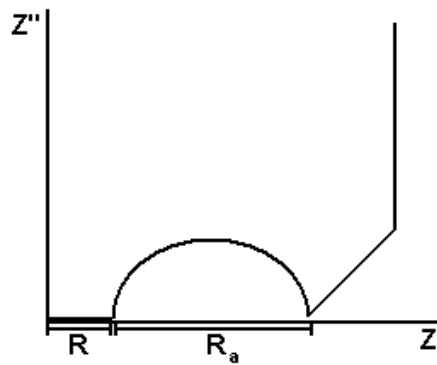


Figura A.13 Diagrama de Nyquist correspondiente al circuito equivalente representado en la figura A.8

Para poder interpretar este diagrama de Nyquist de la celda de medida en base al circuito equivalente que se definió en la figura A.8, hay que utilizar la formula de un componente universal eléctrico:

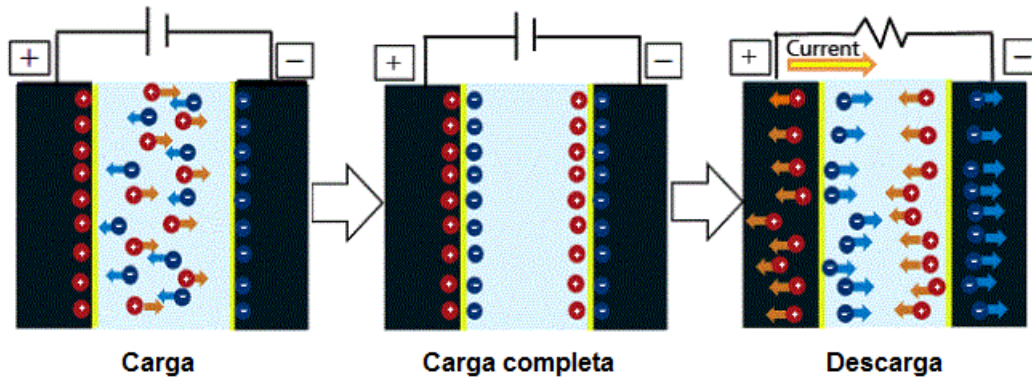
$$Z_{\text{CPE}} = Z_0 (j\omega)^{-n} \quad (\text{A.49})$$

Para un condensador universal cuando $n = 1$ se trata de un condensador, siendo la resistencia Z igual a Z_0 , mientras que cuando n toma un valor de 0.5 se trata de un warburg.

Teniendo en cuenta los componentes eléctricos de la figura A.8, la primera parte de la impedancia (línea horizontal) corresponde con la ESR, pudiéndose descomponer en la resistencia R asociada al electrolito y la resistencia del arco R_a donde entra la componente de resistencia del propio material y la resistencia debida los contactos en la celda. La pendiente de 45 grados que aparece posteriormente está asociada al warburg y finalmente la línea vertical, que tiene relación con el comportamiento capacitivo del dispositivo (C_1 en la figura A.8).

A5.3. Modelos físicos de almacenamiento de carga

De acuerdo con el mecanismo de almacenamiento de carga existen dos tipos de condensadores electroquímicos. El principal mecanismo de almacenamiento de carga en supercondensadores es consecuencia de la acumulación electrostática de iones en la superficie del carbón. Bajo polarización, la carga en la superficie del electrodo es neutralizada por una capa de contraiones como muestra la figura.



A.14 Ilustración de un condensador electroquímico de doble capa. Adaptación de la referencia (Murata inovator in electronics).

Los condensadores que siguen este modelo son conocidos como condensadores electroquímicos de doble capa (EDLC) y están basados en carbones donde la capacidad es proporcional a la superficie (S) del electrodo y tiene un valor descrito según el modelo de Helmholtz (Helmholtz, 1879):

$$C_e = \frac{\epsilon\epsilon_0 S}{4\pi d} \quad (\text{A.50})$$

Donde C_e es la capacidad eléctrica, ϵ es la permitividad dieléctrica del medio, ϵ_0 es la permitividad del vacío, y d es el grosor de la doble capa eléctrica. La combinación de gran área superficial (materiales porosos) y una pequeña separación de carga (tamaño de los iones) es clave para maximizar la capacidad.

Por otro lado se encuentran los condensadores conocidos como pseudocondensadores o supercondensadores redox que utilizan óxidos metálicos o polímeros conductores como materiales de electrodo. Estos condensadores son capaces de almacenar carga por medio de reacciones faradaicas reversibles.

A continuación se explican con detalle los mecanismos de almacenamiento de carga en ambos casos.

Procesos no faradaicos: Modelo de doble capa

El almacenamiento en este caso se consigue por cargas de distinto signo que se encuentran en dos superficies aisladas eléctricamente. No debe haber transferencia de electrones a través de la superficie del electrodo de forma que el almacenamiento de carga y la energía son electrostáticos.

Al modificar el potencial del electrodo, se modifica la carga en el electrodo y la distribución de los iones en disolución en la superficie del electrodo. Cuando el potencial aplicado cambia, la corriente debe fluir para cargar la superficie del electrodo de forma que se produce un reordenamiento inducido de las cargas, formándose una interfase electrodo-electrolito en ambos electrodos. Esta interfase es lo que se conoce como doble capa y existen varios modelos para explicarla.

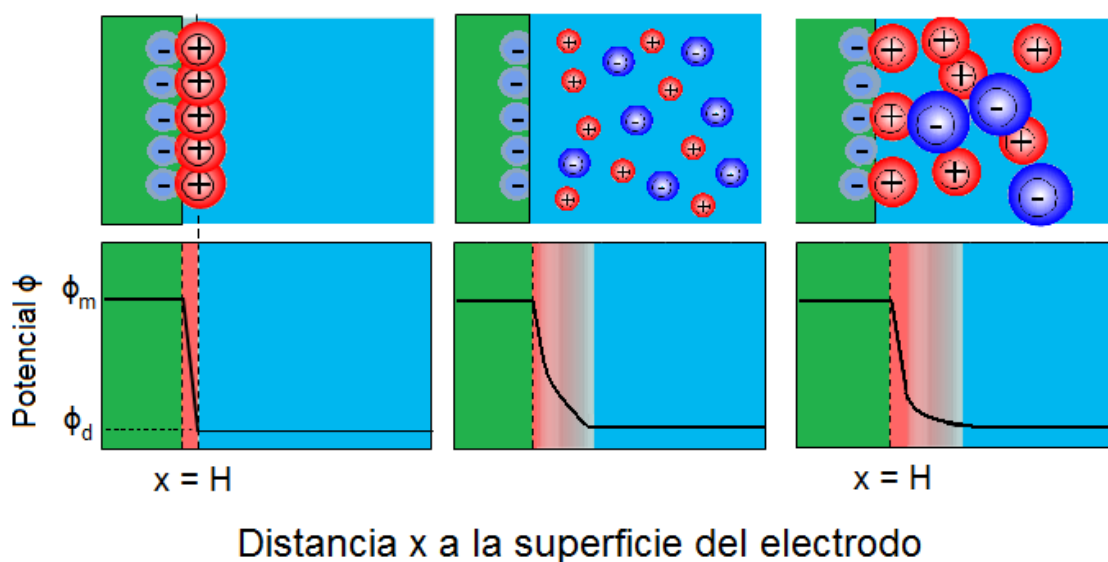


Figura A.15 Representación de los iones (arriba) y del potencial en función de la distancia (abajo), para los modelos de doble capa de Helmholtz (izquierda), Gouy-Chapman (centro) y Stern (derecha).

El modelo más sencillo fue propuesto por Helmholtz (Helmholtz, 1879). En él, los iones solvatados forman una capa en la superficie del electrodo equilibrando exactamente la carga del electrodo. Todo el potencial se encuentra en una capa muy fina en la superficie del electrodo donde están presentes campos eléctricos altos (10^6 V m^{-1}).

Más tarde Gouy y Chapman propusieron un modelo donde se supone que los iones se encuentran distribuidos aleatoriamente debido a la agitación térmica. Entonces, los iones de carga opuesta son atraídos por el electrodo mientras que los que tienen la misma carga son repelidos. Como resultado, se crea una atmósfera de iones en la superficie del electrodo de forma que próximo a la superficie es más probable encontrar iones de carga opuesta al electrodo que iones con la misma carga.

Como los modelos de Helmholtz y Gouy-Chapman están basados en suposiciones extremas. Se suele utilizar un modelo más realista propuesto por Stern que básicamente consiste en la combinación de ambos modelos donde la mayor parte de la carga está balanceada por iones en la capa de Helmholtz y la capa difusiva de Gouy-Chapman.

Procesos faradaicos: Pseudocapacidad

Otra forma de acumular de energía electroquímica consiste en el almacenamiento de carga por procesos faradaicos en los que hay involucrados una reacción de oxidación-reducción. La capacidad asociada a este tipo de procesos se denomina frecuentemente pseudocapacidad.

El origen de la pseudocapacidad en supercondensadores está relacionado con la composición del electrodo y existen dos posibilidades. Por un lado, la presencia de grupos funcionales electroquímicamente activos en la superficie del electrodo modifica el comportamiento dador/aceptor favoreciendo un incremento de reacciones de tipo oxidación-reducción que se producen en la interfase. Entre los grupos funcionales que dan lugar a este tipo de fenómenos capacitivos, los que contienen oxígeno suelen ser los más comunes, aunque también los grupos nitrogenados son de gran importancia (Pels et al., 1995). Además, el dopaje con materiales electroquímicamente activos, que pueden dar lugar a reacciones redox en el electrodo (óxidos metálicos, polímeros conductores), aumenta la contribución de la pseudocapacidad a la capacidad total del dispositivo.

A6. Textura porosa frente a la capacidad en supercondensadores y baterías.

Para comprender la relación entre la capacidad electroquímica con los parámetros texturales de los xerogeles de carbón, tanto en supercondensadores como en baterías, se utilizó un modelo matemático (Olivares et al., 2014). En este modelo se realizaron ajustes lineales de forma iterativa de la capacidad electroquímica experimental frente un volumen de poro efectivo electroquímicamente, el cual se calculó aplicando una función de dos parámetros de peso sobre el volumen de poro experimental.

Como resultado de estos ajustes, se construyeron mapas en 2D de los parámetros de ajuste resultantes en función de los parámetros de peso utilizados que permite identificar la porosidad óptima de los electrodos para cada aplicación.

A6.1. Fundamentos básicos del análisis

El análisis asume que iones esféricos de diámetro L están ocupando un cierto volumen de poros cilíndricos de diámetro D tendiendo a formar monocapas en las paredes del poro. Según esta suposición nos encontramos ante tres escenarios posibles:

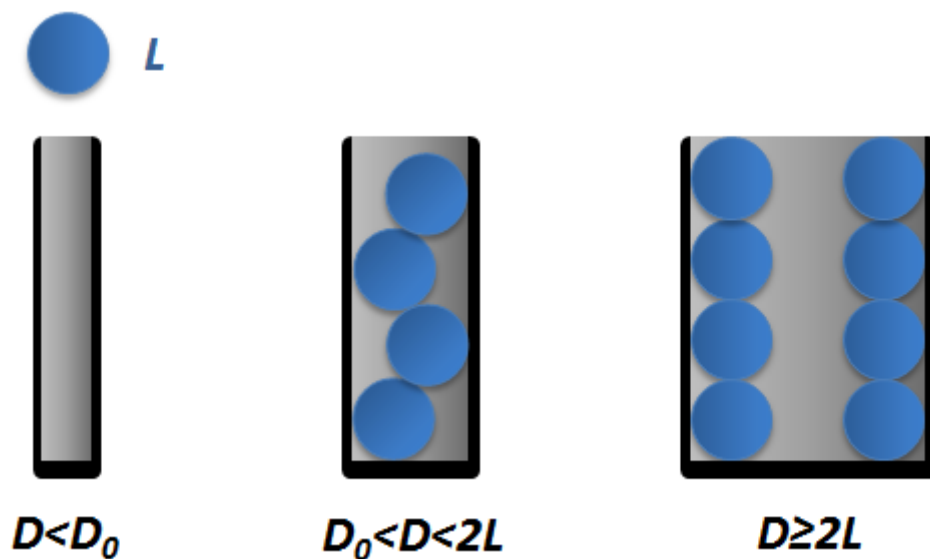


Figura A.16 Representación esquemática de las posibilidades de adsorción de los iones en los poros.

D_0 es el tamaño de poro umbral por debajo del cual ningún ión de diámetro L es capaz de acceder al poro. La situación donde $D_0 < D < 2L$ es compleja ya que el empaquetamiento máximo puede ser igual, menor o mayor que el que hay en una superficie con confinamiento de iones en 2D ($D \geq 2L$).



Figura A.17 Nivel de empaquetamiento de los iones en los poros.

Como se espera que estas fluctuaciones sean pequeñas (menores del 20% en un empaquetamiento 2D), se asume una densidad de empaquetamiento constante. Esto implica una relación lineal entre el volumen efectivo de espesor d dentro de los poros y el número de iones, alojados dentro de ese volumen.

La correlación entre la capacidad frente al volumen efectivo parece tener más sentido que frente a la superficie, donde se debe discriminar si los iones son compartidos entre diferentes superficies.

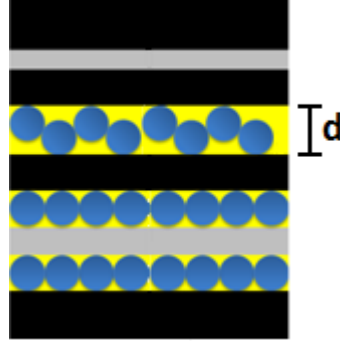


Figura A.18 Representación del volumen electroquímicamente efectivo (amarillo) y no efectivo (gris) para poros de diferente tamaño.

En el modelo se calcula para cada xerogel de carbón el volumen electroquímicamente útil (amarillo) como el volumen de grosor d alrededor de la superficie del ión, considerando que se ocupan todos los poros excepto los que tienen un tamaño menor a D_0 . Después, estos valores son ajustados linealmente frente a la capacidad experimental.

A.6.2. Cálculo del volumen de poro electroquímicamente efectivo

Para el cálculo del volumen del poro que se considera electroquímicamente activo se utilizan las curvas de volumen acumulado frente al diámetro de poro, obtenidas por DFT. Estas curvas son ajustadas a una función tipo “spline” (función definida a trozos por polinomios) que permite tanto obtener un mayor número de puntos por interpolación de la curva, como equiespaciarse los puntos logarítmicamente dando más peso a los diámetros de poro menores. La derivada de esta curva da lugar a una distribución de poros dV/dD formada por 256 puntos equiespaciados.

Posteriormente cada uno de esos puntos se multiplica por una función de peso W :

$$W(D_0, d) = \frac{[1 - (1 - 2\frac{d}{D})^2]}{[1 + e^{a(D_0 - D)}]} \quad (\text{A.51})$$

En esta ecuación, d es el grosor del volumen efectivo, D_0 es el poro umbral, D es el tamaño del poro y α es una constante de ajuste. El término del denominador es una función sigmoide que tiende a 0 para D pequeños y a 1 para D grandes. Este término hace que los poros más pequeños no contribuyan prácticamente al volumen ya que los penaliza cuando D es pequeño. De esta forma cuando $D = D_0$ el factor de peso es 0.5, cuando D está por debajo de D_0 el poro prácticamente no tiene apenas contribución al volumen, mientras que si está por encima el factor de peso se aproxima a 1 rápidamente.

El otro término tiene relación con la fracción de volumen de poro que se llena en la descarga (y que por lo tanto es realmente útil), deriva del factor V_f .

$$V_f = \frac{\frac{4}{3}\pi[r^2 - (r-d)^2]}{\frac{4}{3}\pi r^2} = 1 - \left(1 - \frac{d}{r}\right)^2 \quad (\text{A.52})$$

Este factor es la fracción de volumen de poro que puede ser llenada de forma uniforme por un espesor d . Si el espesor es mayor que el radio de poro V_f sería mayor de 1 y por lo tanto se le daría un peso de 1 (este sería el caso de poros pequeños donde se aprovecha totalmente el poro y se llena totalmente). Este parámetro penaliza los poros grandes ya que su llenado es parcial.

Después de tener la curva de distribución de tamaños con los pesos, se integra cambiando los parámetros d y D_0 arbitrariamente y se obtienen diferentes volúmenes estimados (V_e).

$$V_e = \int_0^{\infty} W(D_0, d) \frac{dV}{dD} dD \quad (\text{A.53})$$

Al introducir la expresión completa:

$$V_e = \int_0^{2D} \frac{1}{[1 + e^{\alpha(D_0 - D)}]} \frac{dV}{dD} dD + \int_{2D}^{\infty} \frac{[1 - (1 - 2\frac{d}{D})^2]}{[1 + e^{\alpha(D_0 - D)}]} \frac{dV}{dD} dD \quad (\text{A.54})$$

Los volúmenes obtenidos de la ecuación anterior se ajustan a las capacidades experimentales obteniendo los coeficientes R^2 , pendientes y ordenadas en el origen. Al cambiar de manera independiente y de forma iterativa los dos parámetros (capacidad y distribuciones de poro) se construyen los mapas 2D. Estos mapas permiten evaluar los mejores parámetros de ajuste en cuanto a pendiente y ordenada en el origen consiguiendo un poro de compromiso entre poros grandes y pequeños.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A

B. D. Adams, C. Radtke, R. Black, M. L. Trudeau, K. Zaghib, L. F. Nazar, *Energy Environ. Sci.* 2013, **6**, 1772-1778.

A. Adamson, *Physical chemistry of surfaces*. New York, Wiley-Interscience, **1990**.

M. O. Adebajo, R. L. Frost, J. T. Klopogge, O. Carmody, S. J. Kokot, *Porous Mater.*, 2003, **10**, 159-170.

A. Ahmadpour, D.D. Do, *Carbon*, 1996, **34**, 471-479.

N. Akhtar, W. Akhtar, *Int. J. Ener. Res.*, 2015, **39**, 303-316.

M. Alcoutlabi, G. B. McKenna, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2005, **17**, R461-R524.

A. E. Aliev, J. Oh, M. E. Kozlov, A. A. Kuznetsov, S. Fang, A. F. Fonseca, R. Ovalle, M.

D. Lima, C. Arbizzani, G. Gabrielli, M. Mastragostino, *Journal of Power Sources*, 2011, **196**, 4801-4805.

F.A. AlMarzooqi, A. A. Al Ghaferi, I. Saadat, N. Hilal, *Desalination*, 2014, **342**, 3-15.

S.A. Al-Muhtaseb, J.A. Ritter, *Adv. Mater.* 2003, **15**, 101-114.

M. V. Alonso, *Formulación y curado de resinas fenol-formaldehído tipo “resol” con sustitución parcial del fenol por lignosulfonatos modificado*, Madrid, Universidad Complutense de Madrid, **2002**.

P. Andrei, J. P. Zheng, M. Hendrickson, E. J. Plichta, *J. Electrochem. Soc.*, 2010, **157**, A1287-A1295.

C.A. Angell, R.K. Kadiyala, D. R. MacFarlane, *J. Phys. Chem.*, 1984, **88**, 4593-4596.

E. Antolini, *Appl. Catal. B-Environ*, 2009, **88**, 1-24.

M. Antonietti, N. Felcher, T-P. Feller, *Chem. Mater.*, 2014, **26**, 196-210.

M. Armand, J.-M. Tarascon, *Nature*, 2008, **451**, 652-657.

M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno, B. Scrosati, *Nat. Mater.* 2009, **8**, 621-629.

G. Astarloa, J.M. Echeverría, A. Vázquez, I. Mondragón, *Polymer*, 2000, **41**, 3311-3315.

P.W. Atkins. *Fisicoquímica*, Oxford: Addison-Wesley, **1994**.

D. Aurbach, *J. Power Sources*, 2000, **89**, 206-218.

B

A. Balducci, R. Dugas, P. L. Taberna, P. Simon, D. Plée, M. Mastragostino, S. Passerini, *J. Power Sources*, 2007, **165**, 922-927.

V. Barranco, M. A. Lillo-Rodenas, A. Linares-Solano, A. Oya, F. Pico, J. Ibáñez, F. Agulló-Rueda, J. M. Amarilla, J. M. Rojo, *J. Phys. Chem.* 2010, **C114**, 10302-10307.

V. Barranco, V. Celorio, M.J. Iazaro, J.M. Rojo, *J. Electrochem. Soc.*, 2012, **159**, A464-A469.

E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Amer. Chem. Soc.* 1951, **73**, 373-380.

F. Barroso, F. Fernandez, S. Cervený, S. F. Parker, A. Alegría J. Colmenero, *Soft Matter*, 2011, **7**, 7173-7176.

F. Barroso, F. Fernandez-Alonso, J. A. Pomposo, S. Cervený, A. Alegría, J. Colmenero, *ACS Macro Lett.*, 2012, **1**, 550-554.

F. Barroso, P. Palomino, S. Cervený, F. Fernandez, S. Rudić, A. Alegría, J. Colmenero, E. Enciso, *Soft Matter*, 2013, **9**, 10960-10965.

F. Barroso, P. Palomino, F. Fernandez, S. Rudić, A. Alegría, J. Colmenero, E. Enciso, *Macromolecules*, 2014, **47**, 8729-8737.

D. C. Bassett, R. Davitt, *Polymer*, 1974, **15**, 721-728.

P. Bernard. R. Chahine, *Langmuir*, 2001, **17**, 1950-1955.

E. J. Bottani, I. M. K. Ismail, M. J. Bojan, W.W. Steele, *Langmuir*, 1994, **10**, 3805-3808.

W. H. Bragg, W. L. Bragg. *X-rays and crystal structure*, London, Bell and Song, **1918**.

D. Bresser, E. Paillard , S. Passerini, *J. Electrochem. Sci. Tech.*, 2014, **5**, 37-44.

C. J. Brinker, G. W. Scherer, *SOL-GEL SCIENCE: The Physics and Chemistry of Sol-Gel processing*, San Diego, 1990.

P. G. Bruce, S. A. Freunberger, L. J. Hardwick, J-M. Tarascon, *Nat. Mater.* 2012, **11**, 19-29.

S. Brunauer, P. H. Emmett, *J. Am. Chem. Soc.*, 1935a, **57**, 1754-1755.

S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1935b, **60**, 309-319.

S. Brunauer, *The adsorption of Gases and Vapours*, Princeton, University Press. **1945**.

C

S. Caddick, *Tetrahedron*, 1995, **51**, 10403-10432.

B. Cagnon, X. Py, A. Guillot, F. Stoeckli, G. Chambat, *Biores. Tech.*, 2009, **100**, 292-298.

E. G. Calvo, J. A. Menéndez, A. Arenillas, *Instituto Nacional del Carbón*, 2011a, **9**, 189-234.

E.G. Calvo, E. J. Juárez-Pérez, J. A. Menéndez, A. Arenillas, *J. Coll. Inter. Sci.*, 2011b, **357**, 541-547.

E. G. Calvo, C. O. Ania, L. Zubizarreta, J. A. Menendez, A. Arenillas, *Energy & Fuels*, 2010, **24**, 3334-3339.

S. L. Candelaria, Y. Shao, W. Zhou, X. Li, J. Xiao, J-G. Zhang, Y. Wang, J. Liu, J. Li, G. Cao, *Nano Energy*, 2012, **1**, 195-220.

M. C. Carbajo, E. Climent, E. Enciso , M. J. Torralvo, *J Colloid Interf Sci*, 2005, **284**, 639-645.

P. J. M. Carrot, F. L. Conceição, M. M. L. R. Carrot, *Carbon*, 2007, **45**, 1310-1313.

T.A. Centeno, F. Stoeckli, *J. Power Sources*, 2006, **154**, 314-320.

- T.A. Centeno, F. Stoeckli, *Electrochim. Acta*, 2006b, **52**, 560-566.
- T.A. Centeno, M. Hahn, J.A. Fernández, R. Kötz, F. Stoeckli, *Electrochem. Comm.* 2007, **9**, 1242-1246.
- T. A. Centeno, F. Stoeckli. *Carbon* , 2010, **48**, 2478-2486.
- T. A. Centeno, O. Sereda, F. Stoeckli, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 12403-12406,
- A. Chandra, *Proc. Natl. Acad. Sci. Sect. A Phys. Sci.*, 2012, **82**, 79-90.
- S. Z. D. Cheng, Z. Q. Wu, B. Wunderlich, *Macromolecules*, 1987, **20**, 2802-2810.
- M. Chevalier, *Monographies: Phénoplastes ou phénols-formols*. 1991, **A 3435**, 1-22.
- P. Chiesa, S. Consonni, T. Kreutz , R. Williams, *Int J. Hydrogen Ener.*, 2005, **30**, 747-767.
- J. J. Chiu, D. J. Pine, S. T. Bishop, B. F. Chmelka, *J. Catal.*, 2004, **221**, 400-412.
- J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, D. Portet, P. Simon, P.L. Taberna, *Science*, 2006, **313**, 1760-1763.
- S. Choi, J. H. Drese, C. W. Jones, *ChemSusChem*, 2009, **2**, 796-854.
- Z. Chen, S. Deng, H. Wei, B. Wang, J. Huang, G. Yu, *Appl. Mater. Interfaces*, 2013, **5**, 6937-6945.
- J. Christensen, P. Albertus, R. S. Sanchez-Carrera, T. Lohmann, B. Kozinsky, R. Liedtke, J. Ahmed, A. Kojic, *J. Electrochem. Soc.*, 2012, **159**, R1-R30.
- D. Colognesi, M. Celli, F. Cilloco, R. J. Newport, S. F. Parker, V. Rossi-Albertini, F. Sacchetti, J. Tomkinson, M. Zoppi, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, 2002, **74**, 64-66.
- F. L. Conceição, P. J. M. Carrot, M. M. L. Ribeiro-Carrot, *Carbon*, 2009, **47**, 1874-1877.
- M. Conte, *Fuel Cells*, 2010, **5**, 806-818.
- M. S. Contreras, C. A. Paez, L. Zubizarreta, A. Leonard, S. Blacher, C. G. Olivera-Fuentes, A. Arenillas, J-P. Pirard, N. Job, *Carbon*, 2010, **48**, 3157-3168.

B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors: Scientific fundamentals and technological Applications*, New York, Kluwer Academic, **1999**.

T. J. Crowley. *Science*, 2000, **289**, 270-277.

A. Cuesta, Factores determinantes de la reactividad de Fibras de Carbono y otros materiales Carbonosos, Tesis Doctoral, INCAR-CSIC, Spain, **1994**

D

A. Davies, A. Yu, *Can. J. Chem. Eng.*, 2011, 89, 1342-1357

E. M. B. De Sousa, A. P. Guimares, N. D. S. Mohallem, R. M. Lago, *Appl. Surf. Sci.*, 2001, **183**, 216-222.

Y. Diao, *Biores. Tech.*, 2002, **81**, 45-52.

D. D. Do, *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*, London, Imperial College Press, **1998**.

N. Dong, S. W. Chien, T. S. A. hor, R. Lum, Y. Zong, Z. Liu, *J. Mat. Chem. A*, 2014, **2**, 12433-12441.

T. C. Drague, O. Kozynchanki, C. Pevida, M. G. Plaza, F. Rubiera, J. J. Pis, C. E. Snape, S. Tennison, *Energy Proc.*, 2009, **1**, 599-605.

T. C. Drague. J. M. Blackman, C. Pevida, C. E. Snape, *Ener. Fuel*, 2009, **23**, 2790-2796.

M.M. Dubinin, E.D. Zaverina, and L.V. Radushkevich, *J. Phys. Chem. USSR*, 1947, **21**, 1351-1362.

R. B. Durairaj, *Resorcinol, Chemistry, Technology and Applications*, New York, **2005**.

E

A. Einstein, *Ann. Phys.* 1905, **17**, 549-560.

A. M. Elkhate, A. A. Al-Muhtaseb, *Adv. Mater.*, 2011, **23**, 2887-2903.

M. M. Elmahdy, K. Chrissopoulou, A. Afratis, G. Floudas, S. H. Anastasiadis, *Macromolecules*, 2006, **39**, 5170-5173.

EUCAR Traction Battery Working Group, Specification of Test Procedures for Supercapacitors in Electric Vehicle Application, EUCAR, Brussels, 2003.

R. Evans, U. M. B. Marconi, P. Tarazona, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, 1986, **82**, 1763-1787.

F

D. Fairen-Jimenez, F. Carrasco-Marín, C. Moreno-Castilla, *Carbon*, 2006, **44**, 2301-2307.

S. Faraji, F. N. Ani, *J. Power Sources*, 2014, **263**, 338-360

P. H. M. Feron, C. A. Hendriks, *Oil Gas Sci. Tech. Rev.*, 2005, **60**, 451-459.

K. Fic, E. Frackowiak, F. Béguin, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 24213-24223

J.L. Figueredo, M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas, J. J. M. Órfão, *Carbon*, 1999, **37**, 1379-1389.

J. D. Figueroa, T. Fout, S. Plasynski, H. McIlvried, R. D. Srivastava, *Int. J. Greenh. Gas Con.*, 2008, **2**, 9-20.

R. M. Fitch, *Polymer Colloids*, New York, Academic Press, **1997**.

J. A. Forrest, K. Dalnoki-Veress, J. R. Stevens, J. R. Dutcher, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 2002-2005.

E. Frackowiak, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, **9**, 1774-1785.

E. Frackowiak, F. Beguin, *Carbon*, 2001, **39**, 937-950.

E. Frackowiak G. Lota, J. Machnikowski, C. Vix-Guterl, F. Béguin, *Electrochem. Acta*, 2006, **51**, 2209-2214.

E. Frackowiak, Q. Abbas, F. Béguin, *J. Energ. Chem.*, 2013, **22**, 226-240.

H. Freundlich, *Colloid and Capillary Chemistry*, Methuen, **1926**.

G

K. Z. Gaca, J. Sefcik, *J. Coll. Inter. Sci.*, 2013, **406**, 51-59.

A. E. D. Gance. W. D. Morgan, D. Yee, *Fluid Phase Equil.*, 1992, **82**, 215-224.

A. García-Gómez, P. Miles, T.A. Centeno, J.M. Rojo, *Electrochem. Acta*, 2010, **55**, 8539-8544.

S. García, J. J. Pis, F. Rubiera, C. Pevida, *Langmuir*, 2013, **29**, 6042-6052.

A. García-Gómez, P. Miles, T. A. Centeno, J. M. Rojo, *Electrochem. Sol.-State Lett*, 2010, **13**, A112-A114.

A. Gardziella, L.A. Pilato, A. Knop, *Phenolic Resins*. New York, Springer, **2000**.

L. D. Gelb, K. E. Gubbins, *Characterization of Porous Glasses by Adsorption: Models, Simulation and Data Inversion*, Paris, Elsevier, **1998**.

L. D. Gelb, K. E. Gubbins, *Langmuir*, 1998, **14**, 2097-2111.

J. W. Gibbs, *Collected Works*, New York, Yale University Press, **1928**.

J. H. Gibbs, DiMarzio, *J. Chem. Phys.*, 1958, **28**, 373-383.

J. C. Giuntini, D. Jullien, J. V. Zanchetta, F. Carmona, P. Delhaes, *J. Non-Cryst. Solids* 1978, **30**, 87-98.

G. Girishkumar, B. McCloskey, A. C. Luntz, S. Swanson, W. Wilcke, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, **1**, 2193-2203.

J. Goldstein, I. Brown, B. Koretz, *J. Power Sources*, 1999, **80**, 171-179.

J. B. Goodenough, Y. Kim, *Chem. Mater.*, 2010, **22**, 587-603.

S. J. Gregg, K. S. Sing, *ed. Adsorption; Gases; Absorption and adsorption*, London and New York, Academic Press. **1967**.

S. J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption. Surface Area and Porosity*, London, Academic Press, **1981**.

E. Greiner, *Chemical Economics Handbook*, **2002**.

R. Grill, R. Shaulitch, Yerushalmi, *Macromolecules*, 2001, **34**, 8315-8320.

B. Gryzb, C. Hildenbrand, S. Berthon-Fabry, D. Béguin, N. Job, A. Rigacci, P. Achard, *Carbon*, 2010, **48**, 2297-2307.

U. Guar, B. Wunderlich, *Macromolecules*, 1980, **13**, 1618-1625.

M. Guigon, A. Oberlin, *Compos. Sci. Technol.*, 1986, **25**, 231-241.

M. D. Guo, H. X Guo, *J. Electroanal. Chem.*, 2005, **585**, 28-34.

Z. Guo, D. Zhou, X. Dong, Z. Qiu, Y. Wang, Y. Xia, *Adv. Mater.*, 2013, **25**, 5668-5672.

H

M. H. Haque, Y. N. Gartstein, M. Zhang, A. A. Zakhidov, R. H. Baughman, *Science*, 2009, **323**, 1575-1578.

H. von Helmholtz, *Ann. Phys.*, 1879, **7**, 337-382

R. Hilton, P. Bick, A. Tekeei, E. Leimkuehler, P. Pfeifer, G. J. Suppe, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012, **51**, 9129-9135.

J. P. Hobson, *Can. J. Phys.*, 1965, **43**, 1934-1940.

K. Holmberg, *Applied Surface and Colloid Chemistry*, New York, Wiley, **2002**.

D. C. Huang, Q. L. Liu, W. Zhang, J. Ding, S. M. Zhu, Q. X. Guo, D. Zhang *J. Mater. Sci.*, 2011, **46**, 5064-5070.

I

IEC EN 62391, Fixed Electric Double-Layer Capacitors for use in Electronic Equipment, CENELEC, Brussels, 2006.

N. Imanishi, O. Yamamoto, *Mater. Today*, 2014, **17**, 24-30.

M. Inagaki, H. Konno, O. Tanaike, *J. of Power Sources*, 2010, **195**, 7880-7903.

J

C. L. Jackson, G. B. McKenna, *J. Chem. Phys.*, 1990, **93**, 9002-9011.

C. L. Jackson, G. B. McKenna, *J. Non-Cryst. Solids*, 1991, **221**, 131-133.

G. Jaeger, *Arch. Hist. Ex. Sci.*, 1998, **53**, 51-81.

D. Jiang, Z. Jin, D. Hendeson, J. Wu, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2012, **3**, 1727-1731.

V. Jimenez, A. Ramirez-Lucas, J. A. Diaz, P. Sanchez, A. Romero, *Environ. Sci. Technol.*, 2012, **46**, 7407-7414.

N. Job, J. Marie, S. Lambert, S. Berthon-Fabry, P. Achard, *Ener. Conv. Man.*, 2008, **49**, 2461-2470.

N. Job, A. Théry, R. Pirard, J. Marien, L. Kocon, J.N. Rouzaud, F. Béguin J.P. Pirard *Carbon*, 2005, **43**, 2481-2494.

N. Job, F. Panariello, M. Crine, J.-P. Pirard, A. Léonard, *Coll. Surf., A*, 2007, **293**, 224-228.

N. Job, R. Pirard, J. Marien, J. P. Pirard, *Carbon*, 2004a, **42**, 619-628.

N. Job, R. Pirard, J. Marien, J. P. Pirard, *Carbon*, 2004b, **42**, 3217-3227.

K. Jurewicz, S. Delpeux, V. Bertagna, F. Beguin, E. Frackowiak, *Chemical Physics Letters*, 2001, **347**, 36-40.

K

M. S. Kaba, I. K. Song, D. C. Duncan, C. L. Hill, M. A. Barteau, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 398-406.

K-Y. Kang, B.I. Lee, J.S Lee, *Carbon*, 2009, **47**, 1171-1180.

D. Kalpana, S.H. Cho, S.B. Lee, Y.S. Lee, R. Misra, N.G. Reganathan *J. Power Sources*, 2009, **190**, 587-591.

Y. Katayama, K. Sekiguchi, M. Yamagata, T. Miura, *J. Electrochem. Soc.* 2005, **152**, E247–E250.

J. L. Keddie, R. A. L. Jones, R. A. Cory, *Faraday Discuss.*, 1994, **98**, 219-230.

J. H. Kim, K. Zhu, Y. F. Yan, C. L. Perkins, A. J. Frank, *Nano Lett*, 2010, **10**, 4099-4104.

Kinoshita K. *Carbon: electrochemical and physicochemical properties*. New York, Wiley, **1998**.

R. Kocklenberg, B. Mathieu, S. Blacher, R. Pirard, J-P. Pirard, R. Sobry, G. Van den Bossche, *J. of Non-Cryst. Solids*, 1998, **225**, 8-13.

R. Kötz, M. Carlen, *Electrochimica Acta*, 2000, **45**, 2483-2498.

R. Kötz, S. Müller, M. Bärtschi, B. Schnyder, P. Dietrich, F. N. Büchi, A. Tsukada, G. G. Scherer, P. Rodatz, O. Gracia, P. Barrade, V. Hermann, R. Gallay, *Electrochem. Soc. Porc.*, 2001, **21**, 564-575.

I. V. Kozhevnikov, *Chem. Rev.*, 1998, **98**, 171-198.

K. Kraiwattanawong, H. Tamon, P. Praserttham, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2011, **138**, 8-16.

T. Kuboki, T. Okuyama, T. Ohsaki, N. Takami, *J. Power Sources*, 2005, **146**, 766-769.

D.G. Kwabi, N. Ortiz-Vitoriano, S.S. Freunberger, Y. Chen, N. Imanishi, P.G. Bruce, Y. Shao-Horn, *MRS Bulletin*, 2014, 39, 443-452.

L

LABOHR: “Lithium-Air Batteries with split Oxygen Harvesting and Redox processes”, European Commission in the Seventh Framework Programme FP7-2010-GC-ELECTROCHEMICAL 60 STORAGE, 265971.

I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, 1916, **38**, 2221-2295.

I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, 1918, **40**, 1361-1403.

- J. Landers, G. Y. Gor, A. V. Neimark, *Coll Surf. A: Phisicochem. Eng. Aspects*, 2013, **437**, 3-32.
- C. Largeot, C. Portet, J. Chmiola, P. L. taberna, Y. Gogotsi, P. Simon, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 2730-2731.
- M. Lazzari, F. Soavi, M. Mastragostino, *Fuel Cells*, 2010, **10**, 840-847.
- K. T. Lee, J. C. Lytle, N. S. Ergang, S. M. Oh, A. Stein, *Adv. Funct. Mater.* 2005, **15**, 547-556.
- Y. J. Lee, J. C. Chung, J. Yi, S-H. Baeck, J. R. Yoon,; I. K. Song, *Curr. Appl. Phys.*, 2010, **10**, 682-686.
- Y. J. Lee, J. C. Jung, S. Park, J. G. Seo, S-H. Baeck, J. R. Yoon, J. Yi, I. K. Song, *Curr. Appl. Phys.*, 2011, **11**, 1-5.
- J. S. Lee, S. T. Kim, R. Cao, N. S. Choi, M. Liu, K. T. Lee, J. Cho, *Advanced Energy Materials*, 2011b, **1**, 34-50.
- R. de Levie, *Electrochim. Acta*, 1963, **8**, 751-780.
- A. Lewandowski, M. Zajder, E. Frackowiak, F. Béguin, *Electrochim. Acta*, 2001, **46**, 2777-2780.
- W. Li, A.H. Lu, S.C. Guo, *Carbon*, 2001, **38**, 1989-1997.
- X. H. Li, M. Antonietti, *Angew. Chem.*, 2013, **125**, 4670-4674.
- C. Liang, Z. Li, S. Dai, *Angew. Chem.* 2008, **47**, 3696-3717.
- C. Liang, G. Sha, S. Guo, *J. Non-Cryst. Solids*, 2000, **271**, 161-170.
- Y. Liang, F. Liang, H. Zhong, Z. Li, R. Fu, D. Wu, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 7000-7005.
- C. Lin, J. A. Ritter, *Carbon*, 1997, **35**, 1271-1278.
- C. Lin, J. A. Ritter, *Carbon*, 2000, **38**, 849-861.
- B.C. Lippens, B. G. Linsen, J. H. De Boer, *J. Catal.*, 1964, **3**, 32-37.
- B.C. Lippens, J.H. de Boer, *J. Catal.* , 1965, **4**: 319-323.

M.A. Lillo-Rodenas, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, *Carbon*, 2003, **41**, 267-275.

M. A. Lillo-Rodenas, J. Juan-Juan, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, *Carbon*, 2004, **42**, 1371-1375.

N. Liu, S. Zhang, R. Fu, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *Carbon*, 2006, **44**, 2430-2436.

S. Liu, Z. Wang, C. Yu, Z. Zhao, X. Fan, Z. Ling, J. Qiu, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 12033-12037.

D. Long, J. Zhang, J. Yang, Z. Hu, T. Li, G. Cheng, R. Zhang, L. Ling, *New Carbon Mater.*, 2008, **23**, 165-170.

D. Long, J. Zhang, J. Yang, Z. Hu, G. Cheng, X. Liu, R. Zhang, L. Zhang, W. Qiao, L. Ling, *Carbon*, 2008, **46**, 1259-1262.

D. Lozano-Castelló, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, *Fuel Processing Technology*, 2002, **77**, 325-330.

D. Lozano-Castelló, M. A. Lillo-Ródenas, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, *Carbon*, 2001, **39**, 741-749.

A. H. Lu, F. Schüth, *Adv. Mater.*, 2006, **18**, 1793-1805.

X. Lu, M. C. Arduini-Schuster, J. Kuhn, O. Nilsson, J. Fricke, R.W. Pekala, *Science*, 1992, **255**, 971-972.

X. Lu, O. Nilsson, J. Fricke, R. W. Pekala *J. Appl. Phys.*, 1993, **73**, 581-584.

J. Lu, J-B. Park, Y-K. Sun, F. Wu, K. Amine, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 5611-5640.

M

R. R. Madathingal, S. L. Wunder, *Macromolecules*, 2011, **44**, 2873-2882.

N. Mahata, M. F. R. Pereira, F. Suárez-García, A. Martínez-Alonso, J. M. D. Tascón, J. L. Figueredo, *J. Coll. Inter. Sci.* 2008, **324**, 150-155.

J. Maiz, J. Martin, C. Mijangos, *Langmuir*, 2012, **28**, 12296-12303.

- U. Makoto, K. Ida, S. Mori, *J. Electrochem. Soc.*, 1994, **141**, 2989-2996.
- B. Marchon, J. Carrazza, H. Heinemann, G. A. Somorjai, *Carbon*, 1988, **26**, 507-514.
- J. Martín, M. Krutyeva, M. Monkenbusch, A. Arbe, J. Allgaier, A. Radulescu, P. Falus, J. Maiz, C. Mijangos, J. Colmenero, D. Richter, *Phys. Rev. Lett.*, 2010, **104**, 197801.
- A. Mataz, G. B. McKenna, *J. Phys. Condens. Matter*, 2005, **17**, R461-R524.
- J. M. Martín, *Adsorción física de gases y vapores por carbones*, Alicante, Universidad de Alicante, **1991**.
- C. F. Martin, S. Garcia, D. Beneroso, J. J. Pis, F. Rubiera, C. Pevida, *Sep. Pur. Tech.*, 2012, **98**, 531-538.
- C. F. Martin, S. García, J. J. Pis, F. Rubiera, C. Pevida, *Ener. Proc*, 2011, **4**, 1222-1227.
- B. Mathieu, S. Blacher, R. Pirard, J. P. Pirard, B. Sahouli, F. Brouers, *J. Non-Cryst. Solids*, 1997, **212**, 250-261.
- H. Matsuura, T. Miyazawa, *J. Polym. Sci., Part A-2: Polym. Phys*, 1969, **7**, 1735-1744.
- J. Maxfield, I. W. Shepherd, *Polymer*, 1975, **16**, 505-509.
- D. W. McKee, *Carbon*, 1982, **20**, 59-66.
- P. Meakin, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1988, **39**, 237-267.
- C. Merlet, B. Rotenberg, P. A. Madden, P. L. Taberna, P. Simon, Y. Gogostsi, M. Salanne, *Nature Materials*, 2012, **11**, 306-310.
- B. Metz, O. Davidson, H. de Coninck, M. Loos, L. Meyer, *Carbon Dioxide Capture and Storage*, New York, Cambridge University Press, **2005**.
- A. R. Millward, O. M. Yaghi, *J. Am. Soc.*, 2005, **127**, 17998-17999.
- M. Mirzaeian, P. J. Hall, *Electrochim. Acta*, 2009, **54**, 7444-7451.
- M. Mirzaeian, P. J. Hall, *J. Power Sources*, 2010, **195**, 6817-6824.
- M. Mirzaeian, P. J. Hall, F. B. Sillars, I. Fletcher, M. M. Goldin, G. O. Shitta-Bey, H. F. Jirandehi, *J. Electrochem. Soc.*, 2013, **160**, A25-A30.

Y. Miwa, A. R. Drews, S. Schlick, *Macromolecules*, 2008, **41**, 4701-4708.

M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso, *Colloids and Surface A: Physicochemical Engineering Aspects*, 2004, **241**, 15-25.

C. Moreno-Castilla, F. J. Maldonado-Hódar, *Carbon*, 2005, **43**, 455-465.

S. R. Mukai, H. Nishimura, T. Yoshida, K. Taniguchi, H. Tamon, *Carbon*, 2005, **43**, 1563-1565.

S. R. Mukai, C. Tamitsuji, H. Nishiara, H. Tamon, *Carbon*, 2005, **43**, 2628-2630.

N

N. Najeh, M. Ben Mansour, M. Mbarki, A. Houas, J. Ph. Nogier, L. El Mir, *Solid State Sci.* 2009, **11**, 1747-1751.

K. Nakanishi, N. Soga, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, **74**, 2518-2530.

K. Nakanishi, N. Tanaka, *Acc. Chem. Res.* 2007, **40**, 863-873.

T.P. McNicholas, A. Wang, K. O'Neill, R. J. Anderson, N. P. Stadie, A. Kleinhammes, P. Parilla, L. Simpson, C. C. Ahn, Y. Wang, Y. Wu, J. Liu, *J. Phys. Chem.*, 2010, C114, 13902-13908.

C Niu, E. K. Sichel, R. Hoch, D. Moy, H. Tennet, *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **70**, 1480-1482.

O

O. F. Olorundare, T. A. M. Msagati, R. W. M. Krause, J. O. Okonkwo, B. B. Mamba, *Water Air Soil Pollut.* 2014, **225**, 1876-1889.

V. V. N. Obreja, *Physica E-Low-Dimensional Systems & Nano-structures*, 2008, **40**, 2596-2605.

M. Olivares, C. Fernández, A. Macías, V. Gómez, *Adsorption*, 2008, **14**, 601-610.

M. Olivares, P. Palomino, J. M. Amarilla, E. Enciso, D. Tonti, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 14270-14279.

M. Olivares, P. Palomino, E. Enciso, D. Tonti, *J. Phys Chem. C*, 2014, **118**, 20772-20783.

J.P. Olivier, *J. Porous Mat.* 2, **1995**, 9-17.

Y. Otake, R. G. Jenkins, *Carbon*, 1993, **31**, 109-121.

T. Otowa, Y. Nojima, T. Miyazaki, *Carbon*, 1997, **35**, 1315-1319.

T. Otowa, R. Tanibata, I. Masao, *Gas Sep. Purifi.* 1993, **7**, 241-245.

T. D. Outlon, *J. Phys. Coll. Chem.*, 1948, **52**, 1296-1314.

P

R. Panico, W. H. Powell. *A Guide to IUPAC Nomenclature of Organic Compounds*. Oxford, Blackwell Science, **1992**.

T. R. Pauly, Y. Liu, T. J. Pinnavaia, S. J. L. Billinge, T. P. Rieker, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, **121**, 8835-8842.

R. W. Pekala, *J. Mater. Sci.* 1989a, **24**, 3221-3227.

R. W. Pekala, US Patent 4873218, **1989b**.

R. W. Pekala, *Mater. Res. Soc. Proc.* 1989C, **171**, 285-292.

R. W. Pekala, *Polym. Prepr.* 1989D, **39**, 221-223.

R. W. Pekala, *Macromolecules*, 1993, **26**, 5487- 5493.

R. W. Pekala, C. T. Alviso, F. M. Kong, S. S. Hulsey, *J. Non-Cryst. Solids*, 1992, **145**, 90-99.

R. W. Pekala, C. T. Alviso, X. Lu, J. Gross, J. Fricke, *J. Non-Cryst. Solids*, 1995, **188**, 34-40.

R. W. Pekala, F. M. Kong, *J. Phys.* 1989, **50**, 33-40.

J. R. Pels, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, Q. Zhu, M. Thomas, *Carbon*, 1995, **33**, 1641-1653.

H. O. Pierson, *Handbook of carbon, graphite, diamond, and fullerenes: properties, processing, and applications*, New York, William Andrew, **1993**.

M. G. Plaza, C. Pevida, B. Arias, J. Fermoso, F. Rubiera, J. J. Pis, *Ener. Proc.*, 2009, **1**, 1107-1113.

J. P. Pirard, R. Pirard, N. Job, Porous carbon material. Patent WO03/026048 A1, **2003**.

M. Polanyi, *Verh. Dtsch. Physik Gas*, 1914, **16**, 1012-16.

M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*. Berlin, Springer, **1983**.

Q

D. Qu, H. Shi, *J. Power Sources*, 1998, **74**, 99-107.

R

M. Radosz, X. Hu, K. Krutkramelis, Y. Shen. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2008, **47**, 3783-3794.

E. Raymundo-Piñero, P. Azaïs, T. Cacciaguerra, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, F. Béguin, *Carbon*, 2005, **4**, 786-795.

E. Raymundo-Piñero, K. Kierzek, J. Machnikowski, F. Béguin, *Carbon*, 2006, **44**, 2498-2507.

P. I. Ravikovitch, A. V. Neimark, *Coll Surf. A: Phisicochem. Eng. Aspects*, 2001, **187-188**, 11-21.

M. I. Redondo, M.V. García, E. Sánchez de la Blanca, M. Pablos, I. Carrillo, M. J. González-Tejera, E. Enciso, *Polymer*, 2009, **51**, 1728-1736.

G. Reichenauer, C. Tumpf, J. Fricke, *J. Non-Cryst. Solids*, 1995, **186**, 334-341.

- N. Rey-Raap, J. A. Menéndez, A. Arenillas, *Mic. Mes. Mat.*, 2014, **195**, 266-275.
- R. Richert, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2011, **62**, 65-84.
- B. Riedl, P. D. Kamdem, *J. Chem. Edu.*, 1990, **67**, 543-548.
- F. Rodriguez-Reinoso, M. Molina-Sabio, *Carbon*, 1992, **30**, 1111-1118.
- F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Academic press, London, Academic Press, **1999**.
- G. C. Ruben, R. W. Pekala, *Non-Cryst. Solids*, 1995, **186**, 219-231.
- W. Rudzinski, D. H. Everett, *Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces*, London, Academic Press, **1992**.
- E. Ruiz-Hitzky, *Adv. Mater.*, 1993, **5**, 334-340.
- V. Ruiz, C. Blanco, E. Raymundo-Piñero, V. Khomenko, F. Beguin, R. Santamaría, *Electrochem. Acta*, 2007, **52**, 4969-4973.
- V. Ruiz, R. Santamaría, M. Ganda, C. Blanco, *Electrochim. Acta*, 2009, **54**, 4481-4486.
- V. Ruiz, J. Suárez, P. Gomez, *Electrochem. Comm.*, 2012, **24**, 35-38.

S

- M. Sadakane, E. Steckhan, *Chem. Rev.*, 1998, **98**, 219-238.
- B. B. Saha, S. Jribi, S. Koyama, I. I. El-Sharkawy, *J. Chem. Eng. Data*, 2011, **56**, 1974-1981.
- U. Sahapatsombut, H. Cheng, K. Scott, *J. Power Sources*, 2012, **227**, 243-253.
- R. Saliger, U. Fischer, C. Herta, J. Fricke, *J. Non-Cryst. Sol.*, 1998, **225**, 81-85.
- A. Samanta, A. Zhao, G. K. H. Shimizu, P. Sarkar, R. Gupta, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012, **51**, 1438-1463.
- D. K. Schroder *Semiconductor Material and Device Characterization*, New Jersey, John Wiley & Sons, **2006**.

- S. Sepehri, B. B. Garcia, Q. F. Zhang, G. Z. Cao, *Carbon*, 2009, **47**, 1436-1443.
- M. Sevilla, L. Yu, T. P. Fellingner, A. B. Fuertes, M. M. Titirici, *RSC Adv.*, 2013, **3**, 9904-9910
- L. G. H. Staaf, P. Lundgren, P. Enoksson, *Nano Energy*, 2014, **9**, 128-141.
- W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.*, 1968, **26**, 62-69.
- A. Shaheen, Al-Muhtaseb, J. A Ritter, *Advanced Materials*, 2003, **15**, 101-114.
- C. S. Sharma, M. M. Kulkarni, A. Sharma, M. Madou, *Chem. Eng. Sci.*, 2009, **64**, 1536-1543.
- H. Shi, *Electrochimia Acta*, 1996, **41**, 1633-1639.
- G. O. Shitta-Bey, M. Mirzaeian, P. J. Hall, *J. Electrochem. Soc.*, 2012, **159**, A315-A320.
- K. S. W. Sing, *Pure & Appl. Chem.*, 1982, **54**, 2201-2218.
- K. S. W. Sing, D. H. Everet, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure & Appl. Chem*, 1985, **57**, 603-618.
- A. M. T. Silva , B. F. Machado , J. L. Figueiredo , J. L. Faria , *Carbon*, 2009, **47**, 1670-1679 .
- P. Simon, Y. Gogotsi, *Nature Materials*, 2008, **7**, 845-854.
- R. Sips, *J. Chem. Phys.*, 1948, **16**, 490-495.
- F. Stoeckli. *Russian chemical Bulletin* 2001, **50**, 2265-2272.
- F. Stoeckli, M.V López, D. Hugi, A. Guillot, *Carbon*, 2001, **39**, 1115-1116.
- F. Stoeckli, A. Guillot, A. M. Slasli, D. Hugi-Cleary, *Carbon*, 2002, **40**, 211.
- J. Suarez. V. Ruiz, P. Gómez, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 20411-20414.
- N. Sun, C. Sun, H. Liu, J. Liu, L. Stevens, T. Drage, C. E. Snape, K. Li, W. Wei, Y. Sun. *Fuel*, 2013, **113**, 854-862.

T

- H. Tamon, H. Ishizaka, M. Mikami, M. Okazaki, *Carbon*, 1997, **35**, 791-796.
- H. Tamon, H. Ishizaka, *J. Coll. Int. Sci.*, 1998, **206**, 577-582.
- J. M. D. Tascón, *Óptica Pura y apl.*, 2007, **40**, 149-159.
- S. J. Taylor, M. D. Haw, J. Sefcik, A. J. Fletcher, *Langmuir*, 2014, **30**, 10231-10240.
- A. Thery, R. Pirard, J. Marien, L. Kocon, J-N. Rouzaud, F. Beguin, J.-P. Pirard, *Carbon*, 2005, **43**, 2481-2494.
- W. Thomson, *Phil. Mag.*, 1871, **42**, 448-452.
- H. Y. Tian, C. E. Buckley, M. Paskevicius, D. A. Sheppard, *Int. J. Hydro. Ener.*, 2011, **36**, 671-679.
- M. M. Titirici, M. Antonietti, N. Baccile, *Green Chem*, 2008, **10**, 1204-1212.
- N. Tonanon, Y. Wareenin, A. Siyasukh, W. Tanthapanichakoon, H. Nishihara, S. Mukai, H. Tamon, *J. Non-Cryst. Solids*, 2006, **352**, 5683-5686.
- J. Tóth, *Acta. Chim. Acad. Sci. Hung.*, 1971, **69**, 311-328.
- T. T. Trinh, T. J. H. Vlugt, M-B. Hägg, D. Bedeaux, S. Kjelstrup, *Ener. Proc.*, 2015, **64**, 150-159.
- T. T. Trinh, T. J. Vlug, M. B. Hagg, D. Bedeaux, S. Kjelstrup. *Front Chem.*, 2013, **1**, 38, 1-9.
- D. Tyagi, J. L. Hedrick, D. C. Webster, J. E. McGrath, G. L. Wilkes, *Polymer*, 1988, **29**, 833-844.

V

- J. Varagnat, *Encyclopedia of Chem. Tech.*, New York, Wiley, **1981**.
- F. Varnik, J. Baschnagel, K. Binder, *Phys. Rev. E*, 2002, **65**, 1-14.

L. Vega, J. Albo, A. L. Álvarez, J. M. Andrés, C. Bartolomé, S. Burgos, P. Castro, V. A. De la Peña, F. Grandia, S. Guri, J. Ossó, G. Penelas, P. Ruiz, J. Salleras, J. Torrecilla, J. Torres “Usos del CO₂: un camino hacia la sostenibilidad”, 2013, plataforma tecnológica española del CO₂.

V. Viswanathan, K. S. Thygesen, J. S. Hummelshøj, J. K. Nørskov, G. Girishkumar, B. D. McCloskey, A. C. Luntz, *J. Chem. Phys.*, 2011, **135**, 214704, 1-10.

W

K. S. Walton, M. B. LeVan, *Microporous Mesoporous Mater*, 2006, **91**, 78-84.

D-W. Wang, F. Li, M. Liu, G.Q. Lu, H-M. Cheng, *Angew. Chem. Int.* 2008, **47**, 373-376.

G. Wang, L. Zhang, J. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* 2012, **41**, 797-828.

H. Wang, J. K. Keum, A. Hiltner, E. Baer, B. Freeman, A. Rozanski, A. Galeski, *Science*, 2009, **323**, 757-760.

J. Wang, S. Kaskel, 2012, **22**, 2370-23725.

J. Wang, Y. Y. Li, X. Sun, *Nano Energy*, 2013, **2**, 443-467.

J. Wang, H. L. Xin, D. Wang, *Part. Part. Syst. Character.*, 2014, **31**, 515-539.

L. Wang, R. T. Yang, *Carbon*, 2012, **50**, 3134-3140.

L. Wei, M. Sevilla, A. B. Fuertes, R. Mokaya, G. Yushin, *Adv. Energy Mater.*, 2011a, **1**, 356-361.

L. Wei, G. Yushin, *J. Power Sources*, 2011b, **196**, 4072-4079.

H. Weiss, *Gas Sep. and Purif.*, 1988, **2**, 171-176.

Z. B. Wen, Q.T. Qu, Q. Gao, X. W. Zheng, Z. H. Hu, Y. P. Wu, Y. F. Liu, X. J. Wang, *Electrochem. Comm.* 2009, **11**, 715-718.

G. Wheland, *Resonance in Organic Chemistry*, New York, John Wiley & Sons, **1955**.

R. J. White, C. Antonio, V. L. Budarin, E. Bergström, J. Thomas-Oates, J. H. Clark, *Adv. Funct. Mater.*, 2010, **20**, 1834-1841.

R. J. White, V. L. Budarin, J. H. Clarck, *Chem. Eur. L.*, 2010, **16**, 1326-1335.

M. Wiener, G. Reichenauer, T. Scherb, J. Fricke, *J. Non-Cryst. Solids*, 2004, **350**, 126-130.

L. Willner, R. Lund, M. Monkenbusch, O. Holderer, J. Colmenero, D. Richter, *Soft Matter*, 2010, **6**, 1559-1570.

S. Wolf, R.N Tauber. *Silicon processing for the VLSI era*. California, Lattice Press, **1986**.

G. O. Wood. *Carbon*, 1992, **30**, 593-599.

X

B. Xu, F. Wu, R. Chen, G. Cao, S. Chen, Y. Yang, *J. Power Sources*, 2010, **195**, 2118-2124.

W. Xu, J. Hu, M. H. Engelhard, S. A. Towne, J. S. Hardy, J. Xiao, J. Feng, M. Y. Hu, J. Zhang, F. Ding, M. E. Gross, J-G. Zhang, *J. Power Sources*, 2012, **215**, 240-247.

W. Xing, C.C Huang, S.P. Zhuo, X. Yuan, G. Q. Wang, D. Hulicova-Jurcakova, Z. F. Yan, G. Q. Lu, *Carbon*, 2009, **47**, 1715-1722.

Y

T. Yamamoto, T. Nishimura, T. Suzuki, H. Tamon, *Carbon*, 2001, **39**, 2374-2376.

Y. Yamamoto, T. Nishimura, T. Suzuki, H. Tamon, *J. Non-Cryst. Solids*, 2001, **288**, 46-55.

T. Yamamoto, T. Yoshida, T. Suzuki, S. R. Mukai, H. Tamon, *J. Coll. Inter. Sci.* 2002, **245**, 391-396.

H. Yang, R. Yan, H. Chen, D. H. Lee, C. Zheng, *Fuel*, 2007, **86**, 1781-1788.

H. Yang, Z. Xu, M. Fan, R. Gupta, R. B. Slimane, A. E. Bland, I. Wright, *J. Environ. Sci.*, 2008, **20**, 14-27.

X. Yang, Z. Su, D. Wu, S. L. Hsu, H. D. Stidham, *Macromolecules*, 1997, **30**, 3796-3802.

Z. Yong, V. Mata, A. E. Rodrigues, *Sep. Purif. Tech.*, 2002, **26**, 195-205.

H-K. Youn, J. Kim, G. Chandrasekar, H. Jin, Wha-S. Ahn, *Mat. Lett.*, 2011, **65**, 1772-1774.

T. Yoshihara, H. Tadokoro, S. Murahashi, *J. Chem. Phys.*, 1964, **41**, 2902-2911

J. Maxfield, I. W. Shepherd, *Polymer*, 1975, **16**, 505-509.

Z

M. Zeller, V. Lorrmann, G. Reichenauer, M. Wiener, J. Pflaum. *Adv. Ener. Mat.*, 2012, **2**, 598-605.

Y. Zhai, Y. Dou, D. Zhao, P. F. Fulvio, R. T. Mayes, S. Dai, *Adv. Mater*, 2011, **23**, 4828-4850.

L. Zhang, H. Liu, M. Wang, L. Chen, *Carbon*, 2007, **45**, 1439-1445.

C. Zhang, W. Song, G. Sun, L. Xie, J. Wang, K. Li, C. Sun, H. Liu, C. E. Snape, T. Drague, *Energy Fuels*, 2013, **27**, 4818-4823.

Y. Zhang, H. Zhang, J. Li, M. Wang, H. Nie, F. Zhang, *J. Power Sources*, 2013b, **240**, 390-396.

T. Zhang, W. P. Walawender, L. T. Fan, M. Fan, D. Daugaard, R. C. Brown, *J. Chem Eng*, 2004, **105**, 53-59.

Y. Zhu, H. Hu, W. Li, X. Zhang, *Carbon*, 2007, **45**, 160-165.

Q-L. Zhuang, T. Kyotany, A. Tomita, *Carbon*, 1994, **32**, 539-540.

U. Zielke, K. J. Huttinger, W. P. Hoffman, *Carbon*, 1996, **34**, 983-998.

L. Zubizarreta, A. Arenillas, A. Dominguez, J. A. Menéndez, J. J. Pis, *J. Non- Cryst. Sol.* 2008, **354**, 817-825.

L. Zubizarreta, A. Arenillas, J-P. Pirard, J. J. Pis, N. Job, *Micro. Meso. Mat.*, 2008b, **115**, 480-490.

L. Zubizarreta, A. Arenillas, J. J. Pis, J-P. Pirard, N. Job, *J. Mater. Sci.* 2009, **44**, 6583-6590.

L. Zubizarreta, J. A. Menéndez, J. P. Marco-Lozar, J. P. Pirard, J. J. Pis, A. Linares-Solano, *Carbon*, 2010, **48**, 2422-2733.

Páginas web consultadas

<http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends>, Consultada en Enero de 2015.

<http://www.co2crc.com.au/imagelibrary3/general.php>, Consultada en Febrero de 2015.

M. Pyde, B. Wunderlich, <http://athas.prz.edu.pl/databank/intro.html>, Consultada en Noviembre de 2014.

<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/398047?lang=es®ion=ES>, Consultada en Enero 2015.

<http://www.indexmundi.com/es/precios-de-mercado/?mercancia=pulpa-de-celulosa>, Consultada en Enero de 2015.

<http://web.mit.edu/eel/lowT.html>, Consultada en Febrero 2015.

<http://www.murata.com/products/capacitor/edlc/techguide/principle>, Consultada en Marzo de 2015.

<http://www.maxwell.com/products/ultracapacitors>, Consultada en Marzo de 2015.

AFS Trinity Power Corporation, 2010, [Http://afstrinity.com](http://afstrinity.com), Consultada en marzo 2015.

PUBLICACIONES

El trabajo expuesto en esta memoria ha contribuido hasta el momento a las siguientes publicaciones:

- 1- F. Barroso, P. Palomino, S. Cervený, F. Fernandez, S. Rudić, A. Alegría, J. Colmenero, E. Enciso, Confinement of Poly(ethylene oxide) in the Nanometer-scale Pores of Resins and Carbon Particles, *Soft Matter*, 2013, **9**, 10960-10965. DOI: 10.1039/c3sm51563j
- 2- F. Barroso, P. Palomino, F. Fernández, S. Rudić, A. Alegría, J. Colmenero, E. Enciso, "Intercalation and Confinement of Poly(ethylene oxide) in Porous Carbon Nanoparticles with Controlled Morphologies" *Macromolecules*, 2014, **47**, 8729-8737. DOI: 10.1021/ma501607e
- 3- M. Olivares, P. Palomino, J. M. Amarilla, E. Enciso, D. Tonti, "Effects of architecture on the electrochemistry of binder-free inverse opal carbons as Li-air cathodes in an ionic liquid-based electrolyte", *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 14270-14279. DOI: 10.1039/C3TA13118A
- 4- M. Olivares, P. Palomino, E. Enciso, D. Tonti, "Simple Method to Relate Experimental Pore Size Distribution and Discharge Capacity in Cathodes for Li/O₂ Batteries" *J. Phys Chem. C*, 2014, **118**, 20772-20783. DOI: 10.1021/jp5053453

La investigación del confinamiento y adsorción de PEO en xerogeles de resina y de carbón dio lugar a los dos primeros trabajos citados. Nuestra aportación en estos trabajos consistió en suministrar el material, realizar su caracterización textural y termogravimétrica por TGA, junto con el estudio de la isoterma de adsorción del polímero en los diferentes soportes. También se participó en la realización de los experimentos de dispersión de neutrones llevados a cabo en el ISIS (Rutherford Appleton Laboratory, Oxford) donde se prepararon adicionalmente xerogeles de resina deuterados. Finalmente, se participó en la discusión y análisis de los resultados espectroscópicos y calorimétricos que se desarrollan en el trabajo.

Las dos últimas publicaciones están relacionadas con el estudio de los materiales de carbón como cátodos en baterías Li-O₂. En el tercer trabajo se proporcionaron los moldes poliméricos de látex necesarios para la síntesis de los xerogeles de carbón por ópalos inversos. En el último trabajo se sintetizaron en nuestro laboratorio los carbones de acuerdo un rango de porosidad determinado. La caracterización textural de estas muestras se llevó a cabo realizando isotermas de adsorción de N₂ convencionales e isotermas de adsorción a bajas presiones, analizando los resultados en ambos casos con la teoría del funcional de densidad (DFT) que permitió obtener las distribuciones de poros. Esta información fue clave para la aplicación del modelo de volumen efectivo, y para la discusión y el análisis de los resultados electroquímicos. En ambos trabajos se participó en la discusión de los resultados de la textura de los electrodos resultantes y de la morfología obtenida por imágenes de microscopía electrónica de barrido.